BAND 115 OKTOBER/DEZEMBER 1949 HEFT 1-3

Ausgegeben am 30. April 1950

UNIVERSITY OF HAWAII
JUN 30 '50

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Bericht über die 14. Kolloid-Tagung vom 16. und 17. Oktober 1949

Neugründung der Kolloid-Gesellschaft e.V. am 16. Oktober 1949 in Wiesbaden, von H. Erbring (Köln) 1

Wolfgang Ostwald. Von H. Erbring (Köln). (Mit einem Bild) 3

Raphael Eduard Liesegang. Von R. Jäger (Bad Homburg v.d.H.). (Mit einem Bild) 6

Alfred Lottermoser. Von E. Buchholz (Bonn). (Mit einem Bild) 9

Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bern

Feitknecht, W. und H. Studer (Bern), Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde (mit 22 Abb.) . . 13

Aussprache: G. F. Hüttig-Graz, R. Griesbach-Wolfen, H. Fischer-Berlin, O. Hnevkovsky-Aachen, Noll-Leverkusen, Meskat-Dormagen, H. Lange-Ludwigshafen, H. Erbring-Köln, W. Feitknecht-Bern, Schlußwort: W. Feitknecht-Bern 22

Aus dem Institut für organische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Hüttig, G. F. und K. Torkar (Graz), Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur von Sinterkörpern (mit 15 Abb.) . . 24

Aussprache: F. Sauerwald-Halle, G. F. Hüttig-Graz, W. Klemm-Kiel, G. F. Hüttig-Graz, F. H. Müller-Marburg, Schlußwort: G. F. Hüttig-Graz 35

Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Kling, W. (Düsseldorf), Der Waschvorgang als Umnetzung (mit 12 Abb.) 35

Aussprache: H. Erbring-Köln, R. Jäger-Bad Homburg, H. Reumuth-Witten (mit 1 Abb.), Schlußwort: W. Kling-Düsseldorf . . 43

Aus dem Mikro-Foto-Film-Labor der Imhausen-Forschung, Witten/Ruhr

Reumuth, H. (Witten/Ruhr), Phasenkontrast-Mikroskopie. Ergebnisse auf kolloid-chemischen, textilchemischen und biologischen Anwendungsgebieten (mit 10 Abb.) . . . 44

Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn

Stackelberg, M. v., E. Klockner und P. Mohrhauer (Bonn), Spontane Emulgierung infolge negativer Grenzflächenspannung (mit 5 Abb.) 53

Aussprache: J. Stauff-Frankfurt/M.-Höchst, E. Manegold-Höxter, D. G. Dervichian-Paris, W. Klemm-Kiel, R. Jäger-Bad Homburg,

Fortsetzung nächste Seite

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Ubbelohde-Düsseldorf, J. v. Eichborn-Königstein/T., Schlußwort: M. v. Stackelberg-Bonn 61

Manegold, E. (Höxter/Westf.), Schaum.

Manegold, E. (Höxter/Westf.), Freie und erzwungene Schwebungen. (Diese beiden Arbeiten erscheinen aus technischen Gründen in einem der nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift).

Department of Colloid Science, Cambridge (England)

Schulman, J. H. und J. A. Friend (Cambridge), Eindringung und Komplexbildung in monomolekularen Schichten. Charakteristika der Permeation und Adsorption bei monomolekularen Schichten (mit 5 Abb.) . 67

Aussprache: D. G. Dervichian-Paris, E. K. Götte-Düsseldorf, J. H. Schulman / Friend-Cambridge 75

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Dervichian, D. G. (Paris), Das Phasengleichgewicht in kolloiden Lösungen (mit 4 Abb.) 76

Aussprache: A. Sippel-Freiburg, E. Manegold-Höxter, D. G. Dervichian-Paris . . . 82

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris

Joly, M. (Paris), Untersuchungen über die Umwandlungen einiger kolloider Systeme mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung (mit 6 Abb.) 83

Aussprache: J. B. Donnet-Straßburg, M. Joly-Paris 89

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Schulz, G. V. (Mainz), Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen (mit 13 Abb.) 90

Aussprache: O. Kratky-Graz, A. Sippel-Freiburg, G. V. Schulz-Mainz, L. Holzapfel-Berlin, J. B. Donnet-Straßburg, G. V. Schulz-Mainz, Stawitz-Wiesbaden, K. Jost-Ludwigshafen . 102

Aus dem Laboratorium für Zelluloseforschung der AKU. Utrecht (Holland)

Hermans, P. H. (Utrecht), in Zusammenarbeit mit A. Weidinger, Der kristalline Anteil in negativen und regenerierten Zellulosefasern aus Röntgenstreuungsuntersuchungen (mit 6 Abb.) 103

Aussprache: F. H. Müller-Marburg, W. Kast-Krefeld, O. Kratky-Graz, W. Kast-Krefeld, E. Steurer-Kelheim, A. Sippel-Freiburg Hoeckeskamp-Wuppertal, Schlußwort: P. H. Hermans-Utrecht (mit 3 Abb.) . . . 109

Aus der Kolloid-Abteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, W. (Hannover), Über die Rheologie organischer Gläser (mit 7 Abb.) 113

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Zur Kaltverstreckung hochmolekularer Stoffe (mit 2 Abb.) 118

Aussprache: Meskat-Dormagen 123

Aus der Medizin. Universitätsklinik, Tübingen

Bennhold, H. (Tübingen), Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen (mit 3 Abb.) 123

Aussprache: J. v. Eichborn-Wiesbaden, E. Manegold-Höxter, H. E. Schultze-Marburg, D. G. Dervichian-Paris, J. Stauff-Frankfurt, R. Jäger-Bad Homburg, R. Köhler-Düsseldorf, H. Bennhold-Tübingen, H. Ott-Tübingen, R. Schubert-Tübingen, Schlußwort: H. Bennhold-Tübingen 127

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Antweiler, H. J. (Bonn), Quantitative Mikroelektrophorese (mit 6 Abb.) 130

Aussprache: W. Brötz-Oberhausen, E. Manegold-Höxter, J. B. Donnet-Straßburg (mit 1 Abb.), H. Staude-Leipzig, Schlußwort: H. J. Antweiler-Bonn 136

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem

Holzapfel, L. (Berlin), gemeinsam mit W. Engel und P. Fahrnlaender, Untersuchungen über die Entstehung organ. Kieselsäureverbindungen 137

Aussprache: H. Geßner-Zürich, R. Jäger-Bad Homburg, J. L. v. Eichborn-Königstein, Schlußwort: L. Holzapfel-Berlin . . . 142

Aus der Abt. für Kolloidchemie, Industriestaube und Abgase an der Eidgen. Materialprüfungsanstalt in Zürich

Gessner, H. (Zürich), Einige Ergebnisse von Staubuntersuchungen im Rahmen der Silikoseforschung (mit 15 Abb.) 143

Aussprache: L. Holzapfel-Berlin, Meskat-Dormagen 155

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter-Pázmány-Universität in Budapest

Buzagh, A. (Budapest), Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Bentonit-Membranen (mit 8 Abb.) 155

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Küntzel, A. und H. Ebert (Darmstadt), Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung (mit 6 Abb.) 160

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem

Ohm, Kl. und J. Reitstötter (Berlin), Zur Synaerese von Kartoffelstärke-Gelen (mit 2 Abb.) 165

Aussprache: A. Sippel-Freiburg, A. Kuhn-Geisenheim 167

Aus der chemischen Abt. am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Thiele, H. (Kiel), Über Ionotropie . . . 167

Eichborn, J.-L. v. (Königstein/T.), Physikalische und physiologisch-biologische Effekte und Anwendungsmöglichkeiten unipolar geladener wäßriger Aerosole (mit 1 Abb.) . 169

[Havemann, R. (Berlin), Über die Messung der Absorptionsspektren von Bredigschen Metallsolen und deren Bedeutung für die Theorie des festen Körpers]. Manuskript nicht eingegangen.

Autoren-Register 184

Sach-Register 191

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 115 | Oktober — Dezember 1949 | Heft 1 — 3

In Aufnahme der alten Tradition sieht die Kolloid-Zeitschrift es als eine ihrer vornehmsten Aufgaben an, die Tagungsvorträge einschließlich Diskussionen der mit ihr eng verbundenen Kolloid-Gesellschaft abzudrucken. Möge der vorliegende Band sich als würdige Fortsetzung in der Reihe der früheren Versammlungsberichte erweisen und das Interesse unserer Leser finden.

Die Herausgeber

Neugründung der Kolloid-Gesellschaft e. V. am 16. Oktober 1949 in Wiesbaden

Am 15. September 1922 trafen sich in Leipzig, einem Aufruf Wolfgang Ostwalds folgend, nahezu 300 Fachkollegen und gründeten eine Gesellschaft zur Förderung und Pflege der Kolloidwissenschaft, die unter dem Namen „Kolloid-Gesellschaft" im In- und Ausland vom Tage ihres Bestehens an als Sammelpunkt der in Kolloidchemie und Kolloidphysik interessierten Fachkollegen der ganzen Welt Geltung gewann. Die von der Gesellschaft in regelmäßigen Zeitabständen veranstalteten wissenschaftlichen Arbeitstagungen erfreuten sich von Anbeginn in weitesten Kreisen allgemeiner Beliebtheit, und es verging wohl kaum eine Veranstaltung, auf der nicht auch Fachvertreter des Auslandes das Wort zu Referaten aus ihren Arbeits- und Forschungsgebieten ergriffen. Noch im Jahre 1939 plante die Gesellschaft eine gemeinsame deutsch-englische Kolloidchemiker-Tagung, die indessen nicht mehr abgehalten werden konnte.

Seit ihrer Gründung wurde die Gesellschaft ununterbrochen von ihrem ersten Vorsitzenden Wolfgang Ostwald geleitet, unterstützt von führenden Persönlichkeiten der Wissenschaft aus verwandten Gebieten diesseits und jenseits des Ozeans. Mit Ostwald's Tode 1943 war die Gesellschaft ihres geistigen Betreuers und Förderers beraubt und damit vorübergehend verwaist. Kurze Zeit darauf trat der Zusammenbruch des deutschen Reiches ein, und das wissenschaftliche Leben kam zu einem völligen Erliegen und Stillstand.

Eine Idee, die sich über 20 Jahre als fruchtbar und damit als gesund erwiesen hatte, hat jedoch Berechtigung, nach der Wiederzulassung wissenschaftlicher Gedankenaustausche neu geboren zu werden, umsomehr, da gerade die Wissenschaft frei von allen politischen Strömungen wie selten eine andere Disziplin dazu berufen ist, Brücken zum gemeinsamen Verstehen der Völker zu bilden. Am 16. Oktober 1949 fand daher die Neugründung der Kolloid-Gesellschaft in Wiesbaden statt. Wiederum waren es nahezu 300 Fachkollegen, die der Einladung zur ersten Arbeitstagung der neu erstandenen Gesellschaft nach dem Kriege Folge leisteten. Es ist damit erwiesen, daß das Interesse an den Bestrebungen und Zielen der Gesellschaft keineswegs erloschen ist, sondern im Gegenteil, unter erschwerten Bedingungen sich noch verstärkt hat.

Auf der konstituierenden Sitzung ist zum ersten Vorsitzenden der Kolloid-Gesellschaft der langjährige Mitarbeiter Ostwalds,

Prof. Dr. H. Erbring-Köln gewählt worden, zu stellvertretenden Vorsitzenden Prof. Dr. E. Manegold-Höxter und Dr. K. H. Imhausen-Witten.

Ziel der Gesellschaft bleibt wie in den zurückliegenden Jahren:

Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete,

Pflege der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern,

Eintreten für die Belange der Gesellschaft und der von ihr vertretenen Disziplinen vor wissenschaftlichen, industriellen und behördlichen Institutionen,

Forderung nach Lehr- und Lernmöglichkeiten kolloidwissenschaftlicher Forschungsrichtung an deutschen Hochschulen,

Veranstaltung regelmäßiger Vortragstagungen,

Zusammenarbeit mit anderweitigen wissenschaftlichen Gesellschaften des In- und Auslandes,

Förderung eines engen Kontaktes zwischen Gesellschaft und den verschiedenen Zweigen der Kolloid-Industrien.

Darüber hinaus soll weiterhin eine Form gefunden werden, die auch in den Zeiträumen zwischen den Tagungen einen engeren und laufenden Kontakt zwischen der Gesellschaft und ihren Mitgliedern gewährleistet.

Es ist beabsichtigt, über unsere wissenschaftlichen Tagungen in der Kolloid-Zeitschrift regelmäßig zu berichten. In dem vorliegenden Heft erscheint ein Bericht über unsere I. (XIV.) Arbeitstagung in Wiesbaden. Dank dem Entgegenkommen des Verlegers Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt/M., kann Mitgliedern unserer Gesellschaft wieder ein 20 proz. Nachlaß bei Bestellung der Kolloid-Zeitschrift eingeräumt werden.

Unsere Bitte richtet sich nun an alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft, unserer Gesellschaft beizutreten. Da es sich um eine Neugründung der Gesellschaft handelt, bitten wir auch alle unsere früheren Mitglieder, ihre Anmeldung bei der Geschäftsstelle neu einzureichen. Der Mitgliedsbeitrag wurde auf 10.— DM pro Jahr festgesetzt.

Die Kolloid-Gesellschaft will wieder wie ehedem der Zusammenschluß aller Freunde und Förderer unseres Fachgebietes werden. Wir glauben daher, daß auch unsere ausländischen Kollegen ihre Mitgliedschaft wieder erneuern, soweit dies noch nicht geschehen ist.

In diesem Sinne grüßen wir anläßlich der Neugeburt unserer Gesellschaft alle Freunde, gleichgültig an welchem Ort der Erde sie sich mit Fragen unseres Fachgebietes befassen. Wir grüßen insbesondere alle unsere Kollegen aus dem östlichen Deutschland und freuen uns auf ihre Mitarbeit im Rahmen unserer Gesellschaft zum Wohle unserer Wissenschaft.

Die ausdrückliche Bedeutung unserer über die engeren Grenzen hinausgehenden Bestrebungen kam wie früher auch auf unserer ersten Arbeitstagung wieder zum Ausdruck. Von insgesamt 22 Rednern konnten wir 7 Fachkollegen aus dem Ausland als Vortragende begrüßen.

Ein Wort des Dankes möchte ich an verschiedene mit uns verbundene Industriezweige richten. Sie ermöglichten durch finanzielle Hilfeleistung das Zustandekommen unserer ersten wissenschaftlichen Tagung und damit das Wiedererstehen unserer Gesellschaft.

Und nun rufen wir alle unsere Mitglieder und Freunde zur Mitarbeit an den Bestrebungen unserer Gesellschaft auf! Auf unsere Weise wollen wir beitragen zum gegenseitigen Verstehen des Menschen, denn Wissenschaft soll stets ein internationales Band um alle Völker knüpfen!

Kolloid-Gesellschaft e. V.

H. Erbring

Geschäftsstelle und Sitz der Gesellschaft:
Köln-Merheim rrh., Ostmerheimerstraße 200

Wo. Ostwald.

Wolfgang Ostwald

geb. 27. Mai 1883, gest. 22. November 1943

Neue wissenschaftliche Disziplinen verdanken ihre Entstehung mitunter sehr unbedeutenden Beobachtungen. Man weiß im Augenblick ihrer Entdeckung nicht, ob sie berufen sind, als Impulse in der Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft zu wirken.

Vor 100 Jahren veröffentlichte Thomas Graham seine später als grundlegend zu bezeichnenden Arbeiten über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungen, insbesondere über die freie Diffusion, die ihn zur Aufstellung des Kolloidbegriffes führten. In den nachfolgenden Jahrzehnten schenkte man diesen Beobachtungen zunächst nicht die gebührende Beachtung. Vielmehr trat sehr bald jener glänzende Aufstieg der physikalischen Chemie ein, der mit den Namen Gibbs, van't Hoff, Arrhenius, Wilhelm Ostwald u.a. auf immer verbunden bleiben wird. Die gesamte Welt der physikalisch-chemischen Erscheinungen wurde entsprechend der klassischen Einstellung dieser neuen Disziplin eingeteilt in homogene oder heterogene Systeme oder in Gleichgewichte oder Ungleichgewichte.

Die Beobachtungen Grahams waren daher zunächst mehr in den Hintergrund getreten. Mit dem Aufblühen der physikalischen Chemie jedoch forderten nunmehr auch diese Beobachtungen wieder, ebenso

wie die eines Faraday oder Ramsay, eines Picton und Linder, von neuem ihr Interesse. Welcher Stelle waren diese Systeme zuzuordnen, waren sie als homogene oder heterogene Systeme im klassischen Sinne zu behandeln? Befanden sie sich im Gleichgewicht oder waren sie weit davon entfernt, dieser physikalisch-chemischen Forderung zu genügen?

Es war für einen Forscher kein leichtes Unterfangen, sich über diese oder ähnliche, allgemeineren physikalisch-chemischen Grundprinzipien hinwegzusetzen und gleichsam „gegen den Strom" eine These aufzustellen, die die Materie unter völlig neuen Gesichtspunkten betrachten wollte. Es wurde die Forderung erhoben, die Materie entsprechend ihrem dispersen Zustande systematisch einzuordnen. Damit war der Streit um die bisherige dualistische Klassifikation der kolloiden Gebilde verschwunden. Mechanische Zerteilungen, kolloide und molekulare Lösungen konnten nunmehr unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden. Dieses neue Einteilungsprinzip der Welt in „disperse Systeme" kann daher wohl mit Recht als der eigentliche Beginn einer nunmehr einsetzenden modernen Entwicklung der Kolloidchemie bezeichnet werden.

Es war kein anderer als Wolfgang Ostwald, der vor mehr als 40 Jahren dieses neue Einteilungsprinzip schuf, welches heute zum Allgemeingut der Wissenschaft geworden ist. Dieser Vorschlag war mehr als nur ein nomenklatorischer, denn er bedeutete zu seiner Zeit nichts weniger als eine Emanzipation vom Phasenbegriff in vieler Hinsicht. Wir sprechen heute in selbstverständlicher Erkenntnis von kolloiddisperser oder grobdisperser Materie, ohne uns immer dessen bewußt zu sein, daß Wolfgang Ostwald bei Aufstellung dieser neuen Betrachtungsweise nicht immer die Zustimmung der Fachkollegen seiner Zeit fand. Ostwald war es auch, der schon damals hervorhob, daß es keine scharfen Unterschiede zwischen mechanischen Zerteilungen, kolloiden und molekularen Lösungen gibt, sondern daß durchaus kontinuierliche Übergänge existieren innerhalb der gesamten Dispersitätsreihe. Trotzdem waren wir gewohnt, entsprechend seinem Vorschlag das Gebiet zwischen 1—100 mμ als das kolloide Gebiet zu bezeichnen.

Wie damals, so spiegelten sich durch Ostwalds gesamtes wissenschaftliches Leben immer und immer wieder die seiner Zeit stets vorauseilenden Gedankengänge wider. Wir dürfen ihn daher in vollstem Sinne des Wortes als einen Pionier seiner Wissenschaft bezeichnen, und als solcher betrachtete er sich sein Leben lang auch selbst. Mit voller Berechtigung können wir jedoch heute weitersehend den Satz aussprechen, daß Wolfgang Ostwald zu den Klassikern der Kolloidchemie gehört. Er selbst stellte einmal die Forderung auf, daß man nur dann einem Forscher im Bewußtsein voller Verantwortlichkeit den Ehrentitel eines Klassikers geben darf, wenn seine Leistungen so hervorragend sind, daß man sie mit wenigen Sätzen schildern kann. Wenn wir diese Forderung auf ihn selbst anwenden, so dürfen wir sagen, daß Ostwald der Organisator, Aktivator und Kämpfer für Kolloidchemie gewesen ist. Seine überaus zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten haben anregend und befruchtend auf alle Zweige der Kolloidwissenschaft gewirkt.

Es ist schwer, in einer kurzen Gedenkrede aus dem großen Arbeitsgebiet des Meisters einzelne Abschnitte besonders hervorzuheben, so vielseitig waren die Fragen, denen er sich im Verlaufe seines wissenschaftlichen Lebens widmete.

Als Sohn des bekannten Physikochemikers Wilhelm Ostwald am 27. Mai 1883 in Riga geboren, besuchte er nach Übersiedlung des Vaters nach Leipzig dort Schule und Universität. Von frühester Jugend an vermittelte ihm die Atmosphäre im väterlichen Haus die enge Berührung mit der Wissenschaft, so daß er schon in frühem Alter von 17 Jahren mit einer eigenen Arbeit zoologischen Inhalts in der Zeitschrift der Naturwissenschaften sich an die wissenschaftliche Welt wandte. Ostwald studierte in Leipzig zunächst Zoologie, ging dann als Assistent zu J. Loeb nach Berkeley in Californien, wo er sich sehr bald der Kolloidchemie zuwandte. Nach Leipzig zurückgekehrt, habilitierte er sich für das Fach der allgemeinen Biologie. Seine venia legendi wurde ihm jedoch unmittelbar danach für das Gebiet der Kolloidchemie erweitert. Im Jahre 1915 wurde er zum außerordentlichen Professor, 1923 zum planmäßigen Extraordinarius und 1935 zum persönlichen Ordinarius für Kolloidchemie ernannt.

In mehreren 100 Veröffentlichungen ist Ostwalds wissenschaftliches Werk für die Nachwelt festgehalten, ergänzt durch eine Reihe grundlegender Bücher.

Die Optik kolloider Systeme war ein frühes Lieblingsthema des Forschers, das

ihn zur Aufstellung der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel führte und das in seinem Buch „Licht und Farbe in Kolloiden" zusammenfassend dargestellt ist. In umfangreichen Untersuchungen über die Viskosität kolloider Lösungen befaßte er sich vornehmlich mit dem abweichenden Fließverhalten lyophiler Kolloide bei kleinen Schergeschwindigkeiten, für deren Viskositätsanomalien er in Erkenntnis der Abhängigkeit von ihrem morphologisch-strukturellen Aufbau den Begriff der „Strukturviskosität" in den wissenschaftlichen Sprachgebrauch einführte. In experimentellen Arbeiten über das Flokkungsverhalten lyophober Kolloide wies er auf den Zusammenhang zwischen Kolloidstabilität und Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions hin, diskutierte frühzeitig schon eine dreidimensionale übermolekulare Netzstruktur im natürlichen Kautschuk, befaßte sich eingehend mit Fragen der Schaumbildung, entwickelte eine Zerschäumungsanalyse zur Trennung von Stoffen mit verschiedenem Schaumvermögen, bearbeitete eine Reihe kolloid-technologischer Probleme, und diese Aufzählung könnte weiter und weiter fortgeführt werden, ohne auch nur im geringsten seiner Vielseitigkeit gerecht werden zu können.

Bei zahlreichen Vortragsreisen in die USA, England, Frankreich, Spanien, die Schweiz, Italien sowie die Balkanländer hatte Ostwald sich viele Freunde erworben und galt überall als der Vertreter einer international verbundenen Kolloidwissenschaft. Seine ersten Reisen in die USA hat er in Form eines Buches niedergelegt — es war seine „Welt der vernachlässigten Dimensionen" — das ebenso wie sein „Praktikum der Kolloidchemie" in vielen Auflagen in Übersetzungen in alle Kultursprachen der Welt erschienen ist. Ostwalds Laboratorium in Leipzig darf mit Recht als internationale Forschungsstätte bezeichnet werden, denn es verging wohl kaum ein Jahr, wo nicht ständig Fachkollegen des Auslandes in seinen Räumen weilten, um an seiner Schule zu lernen.

Auch in organisatorischer Hinsicht ist Ostwalds Persönlichkeit als einzigartig zu bezeichnen. Seit dem Jahre 1907 führte er ununterbrochen die Redaktion der Kolloid-Zeitschrift, und im Jahre 1922 gründete er zur Pflege der Kolloidwissenschaft und der Beziehungen zwischen ihren Vertretern und Interessenten die Kolloid-Gesellschaft, deren Vorsitz er bis zu seinem Tode innehatte. Auf den Tagungen der Gesellschaft war Wolfgang Ostwald nicht nur der Vorsitzende, sondern er war zugleich auch in seiner herzlichen, gastfreundlichen Art der Leiter eines echten Festes, wo durch persönlichen Kontakt die Fachkollegen sich mit ihm stets aufs engste verbunden fühlten.

Wenn wir von Ostwald als Forscher sprechen, über seinen Geist und sein Genie, so ist der Mensch Ostwald damit ursächlich verbunden. Ein großer Geist paart sich nicht immer mit einem großen, gütigen Herzen. Jedoch bei Ostwald war dies der Fall. Bescheiden gegen sich selbst, war er großzügig, immer hilfsbereit gegen andere. Er verstand es eine Generation hindurch, mit einer ihm eigenen Kraft Fachgenossen an sich zu kristallisieren, die mitunter als Einzelgänger auf Wegen wandelten, die abseits von der Straße der erkannten Tatsachen lagen. Er tat es, um damit mancherlei Probleme einer anregenden Kritik zuzuführen in der klaren Erkenntnis, daß durch diese Anregungen der Wissenschaft als Ganzem gedient wird.

Eine große Zahl eigener Schüler hat sein Laboratorium durchlaufen. Ostwald war für sie nicht nur der Lehrer, er war in bestem Sinne auch ihr väterlichster Freund. Unvergessen werden für sie alle — und insbesondere dem Unterzeichneten — die Stunden bleiben, die sie in seinem Hause oder in seinem „Waldhaus" in Großbothen verbrachten.

Ostwalds Seele gehörte der Musik. In vielen Liedern, die er selbst komponierte, finden wir in Text und Vertonung eine Offenbarung seiner eigenen Güte, seiner Ehrlichkeit und seines Suchens um die letzten Geheimnisse der Entstehung alles Irdischen. Fast 20 Jahre lang wurden jährlich in Leipzig im Rahmen einer besonderen Veranstaltung Lieder von Wolfgang Ostwald, deren Text und Musik von ihm stammten, vorgetragen, ohne daß die Öffentlichkeit wußte und weiß, wer der Schöpfer war.

Am 22. November 1943 verstarb Wolfgang Ostwald während eines kurzen Erholungsaufenthaltes in Dresden. Mit ihm ist ein Menschenleben, erfüllt vom quälenden Wissen vom Unzulänglichen, erloschen — geehrt und betrauert von einer wissenschaftlichen Welt, diesseits und jenseits des Ozeans. Mit der Geschichte der Kolloidchemie wird sein Name für alle kommenden Generationen für ewig verbunden bleiben.

H. Erbring (Köln)

Raphael Eduard Liesegang

geb. 1. November 1869, gest. 13. November 1947

Als wir 1929 Liesegangs 60. Geburtstag feiern wollten, da schrieb sein Freund Wolfgang Ostwald von der Schwierigkeit, eine Lebensbeschreibung R. Ed. Liesegangs zu geben[1]):

„Es erwies sich, daß Raphael Eduard Liesegang ein derartig komplexes, ein derartig polyvariables System darstellt, daß auch seine besten Freunde sich außerstande erklärten, ihn so zu beschreiben, daß ihm gerecht geschähe. Die Redaktion verfiel daher auf den Gedanken, Raphael Eduard Liesegang zu bitten, sich zur Feier seines 60. Geburtstages selbst zu beschreiben. Wenn dieser Plan trotz hartnäckiger wiederholter Ablehnung gelungen ist, so ist hieran zweifellos die Absonderlichkeit des Ansinnens schuld, die Raphael Eduard Liesegang schließlich doch bewogen hat, diesen Wunsch zu erfüllen."

Zehn Jahre später, am Anfang der stattlichen Festschrift zu Liesegangs 70. Geburtstag konnte Ostwald nur wiederum auf die Selbstdarstellung hinweisen[2]). In der gleichen Lage bin ich heute, zwei Jahre nach Liesegangs Tod. Auch ich kann nur empfehlen, die nun bald 20 Jahre alte Autobiographie zu lesen und nochmal zu lesen, sie steht in der Kolloid-Zeitschrift Band 49, Seite 226 ff.

Die Bibliographie, die Knöll veröffentlichen wird, umfaßt mehrere hundert wissenschaftliche Veröffentlichungen Liesegangs („mehrere" bedeutet dabei nicht „wenige"!). Die große Liste gibt uns einen Überblick über die gedruckten Arbeiten und vielleicht einen Begriff davon, daß heute kein einzelner mehr diese Fülle der Ideen und Ergebnisse zu überblicken oder gar zu beherrschen vermag. Ein einzelner wird kaum mehr alle die Sprachen buchstabieren, in denen Liesegang Texte geschrieben hat.

Aber das ist noch nicht das Erbe Liesegangs, das wir anzutreten haben. Nehmen wir dazu noch die nach zehntausenden zählenden Referate, die in der Kolloid-Zeitschrift und in einem halben Dutzend anderen Blättern erschienen sind, und sehen wir uns recht genau die „Anmerkungen des Referenten" an, die in eckiger Klammer stehen, Anmerkungen, die gleich Brücken und Verkehrswegen die weit auseinanderliegenden Festpunkte spezieller Forschung verbinden. Oft verlaufen die Verbindungswege, die uns Liesegang in seinen Anmerkungen zeigt, abseits der großen Straße und kein noch so gutes Register und Zentralblatt wird uns künftig die Wegweiser ersetzen können, die uns Liesegangs Anmerkungen gaben.

Nehmen wir diese Anmerkungen dazu, so haben wir noch immer nicht den ganzen Liesegang und auch nicht das ganze Erbe, dessen Fülle wir nicht fassen und dessen Annahme wir nicht verweigern können. Das ganze Erbe haben wir auch dann nicht, wenn wir ein oder zwei Dutzend wichtige Entdeckungen finden und anerkennen, die Liesegang gedacht, gearbeitet und veröffentlicht hat, lange bevor sie „entdeckt" wurden. Früher glaubte ich einmal, Liesegangs Arbeiten einigermaßen zu kennen. Als ich dann aber in den letzten Kriegsjahren und in den Jahren nach dem Kriege, als Liesegang mit uns zusammen lebte, manchmal eine besonders schöne wissenschaftliche Neuigkeit aus einer in- oder ausländischen Zeitschrift beim Mittagessen berichtete, da griff R. Ed. Liesegang in seinen Sonderdruckkasten und langte ein Blatt heraus, das er vor Jahrzehnten veröffentlicht hatte, und er freute sich, daß nun, zwar unter anderem Namen — aber was tut das — die Tatsache in das Haus der Wissenschaften eingelassen worden war.

Das Erbe Liesegangs antreten heißt für uns, die noch ungehobenen Adern des edlen Metalls wissenschaftlicher Wahrheit abzubauen, die im Gebirge seiner Gedanken und Schriften liegen und geprägt mit unserem Stempel und dem Bilde unserer Zeit als vollgültige Münze in den Umlauf wissenschaftlichen Austausches zu geben.

Man hat gesagt, daß in Goethes Werk die „Gelegenheitsdichtungen" einen guten Teil ausmachen. Auch der größte Teil von R. Ed. Liesegangs Einzelarbeiten entsprang solchen „Gelegenheiten". Was er aber aus diesen Gelegenheiten macht, das greift im besten Goetheschen Sinne weit über die von der Gelegenheit gestellte Aufgabe hinaus und gibt gewöhnlich einen Bewegungsimpuls für scheinbar weit auseinanderliegende Gebiete der Naturwissenschaften.

Seine Experimente zur Frage „Übersättigung und Keimbildung" gingen aus von der Photographie und erweisen sich als leben-

[1]) Wo. Ostwald: Kolloid-Z. 49, 225 (1929).
[2]) Wo. Ostwald: Kolloid-Z. 89, 105 (1939).

dige Impulse und brauchbare Tatsachen auf einem Dutzend anderer Gebiete, wie z. B. der Metallimprägnation, in der Histologie, in der Wetterkunde, beim Studium der Vereisung von Flugzeugen usw. Die Kenntnis seiner kleinen Schrift: „Chemische Reaktionen in Gallerten" (Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1. Aufl. 1898, 2. Aufl. 1924) und sein ergänzendes Kapitel in Abderhaldens Handbuch würde wohl auch heute noch dem Fachmann mancher Gebiete der Naturwissenschaft, der Technik und der Medizin überraschend Neues bringen. Welche Rolle ein paar kleine kapillaranalytische Arbeiten Liesegangs aus seinen letzten Lebensjahren in unseren Tagen spielen, können wir beobachten; denn eben wird das Prinzip im Auslande und in Deutschland angewandt für besonders feine analytische Arbeiten in der Biologie.

Nehmen wir auch noch die Arbeiten Liesegangs hinzu, wie die über „Elektrisches Fernsehen" (1889, dann ein Buch „Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens" 1891, 2. Aufl. 1899) oder die über Farbenphotographie (das „Linsenrasterverfahren" stammt von Liesegang) oder die Arbeiten zum Silikose-Problem, zur Entwicklungsgeschichte usw., nehmen wir das alles dazu, auch die 57 Bände seiner „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" und die beiden großen Handbücher „Kolloidchemische Technologie" und „Medizinische Kolloidlehre", so haben wir doch noch nicht den ganzen Liesegang.

Daß er einen großen Teil seines Lebens damit verbracht hat zu schreiben, Eigenes und zu Referaten geformtes Fremdes, das darf uns nicht zu dem Eindruck führen, er sei ein Schreiber gewesen, ein Mensch also, dessen geschriebenes Werk die tiefsten und nachdrücklichsten Spuren hinterläßt auf dem Felde der Wissenschaft. Liesegang war ein Meister des Gesprächs.

Kam irgendein Wissenschaftler zu ihm, gleichgültig ob das ein Biologe, Glastechniker, Geologe, Physiker oder Flieger war, so ging es nicht damit ab, daß Liesegang ihm Fragen beantwortete oder Auskünfte gab. Im Augenblick entstand ein Gespräch. Manchmal lief es eine Zeitlang nur mit Fragen dahin ohne eigentliche Antworten. Unversehens war dann aus guten Fragen ein geordneter Boden entstanden, auf dem die Antworten gedeihen konnten. Gewöhnlich sahen die Antworten des ersten Gesprächs so aus: „Machen Sie diese und jene Experimente", und es folgte eine genaue und genial einfache Anweisung. Aber die Hauptsache war der geordnete Boden und der Mut zu echter Arbeit, den der Gesprächspartner mitnehmen konnte.

„Bitte verfügen Sie über mich", war die Abschiedsgrußformel, und die war ernst gemeint; denn Liesegang vergaß kein solches Gespräch, er arbeitete bestimmt weiter, sammelte Literatur, experimentierte. Hatte dann der Partner Hemmungen wiederzukommen, so waren das die einzigen Gelegenheiten, bei denen Liesegang sich beklagte: „Jetzt läßt er mich sitzen mit meiner Arbeit, ich will doch weiter." Diese Fälle waren selten. Gewöhnlich gelang es Liesegang bei der ersten Begegnung, den anderen zu einem ebenbürtigen Partner zu machen, also die Voraussetzung zu schaffen zu einem echten Gespräch. Bei der großen Bescheidenheit, die Liesegang eigen war, glaube man aber nicht, daß er diese Ebenbürtigkeit damit erreichte, daß er sich auf die Ebene begab, auf der der Partner stand. Seine menschliche Kunst und (ich kann nicht anders als hier das abgegriffene Nekrolog-Wort zu gebrauchen) seine Weisheit machten den anderen ebenbürtig, erhoben ihn in die Nähe des wissenschaftlichen Adels. In solchen Gesprächen geschah es dann zuweilen, daß Liesegang einem Biologen sagte, da habe doch im Jahre 1892 der Mineraloge X einmal etwas geschrieben, und gerade das enthalte schon einen Teil der Lösung, die der Partner suche. War der Mineraloge ein Spanier, ein Italiener, Norweger oder Engländer, so übersetzte Liesegang schnell die Hauptpunkte der Arbeit, deren Sonderdruck (mit der handgeschriebenen Adresse als Schriftprobe des Autors) er schnell zur Hand hatte. Welche Ordnung in seiner Sammlung einiger hunderttausend Sonderdrucke herrschte und wie Liesegang sich darin zurechtfand, habe ich nie ergründen können.

Im März 1944 sind dann diese unersetzliche Sammlung und all die anderen Schätze Liesegangs, wie die meisten seiner schönen Achate und Quarze mit seinem Haus in wenigen Minuten verbrannt. Wir wußten, daß Liesegang lebend aus dem Haus gekommen war, konnten ihn aber nicht finden. Wir wußten nicht, wie Liesegang den Verlust überstehen würde; denn es war uns klar, was ihm seine Sammlung gewesen war. Ein paar Tage später tauchte er in der neuen Heimat des Institutes in Bad Homburg auf.

Lachend kam er die Treppe herauf, klopfte an eine Flasche Rotwein, die er in der Brust-

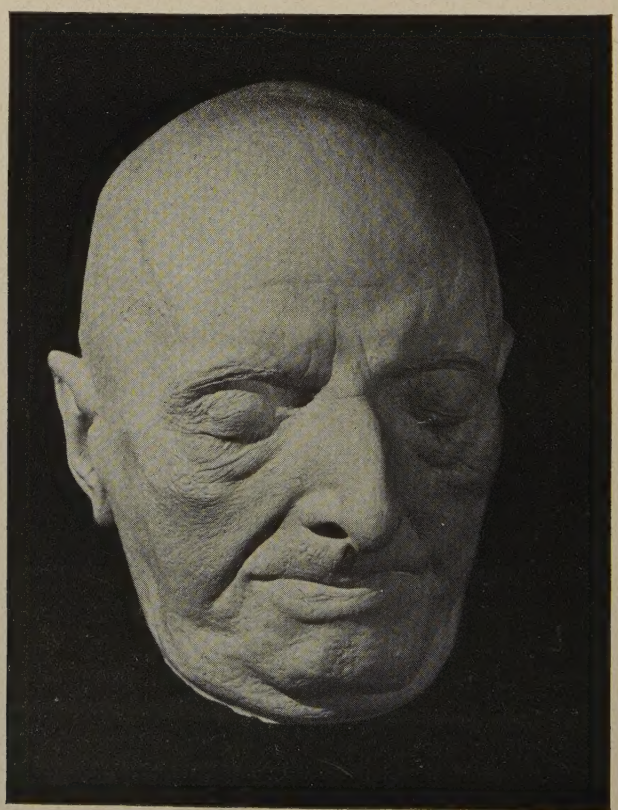
tasche seines Mantels trug, verlangte zwei Bechergläser — einen Korkzieher habe er selber — und Briefmarken; denn die brauchte er, weil die Referate, die er in den letzten Tagen geschrieben habe, nun heraus müßten. Als wir anderen uns von dem Schrecken erholt hatten, erklärte er uns fröhlich (wirklich fröhlich, ohne eine Spur Sarkasmus) nun habe er ja Gelegenheit, wieder neu anzufangen. In dem alten Papier wäre er sicherlich allmählich selber alt geworden und falls es in Homburg anständige Brasil-Zigarren gäbe, so sei das wohl der richtige Boden für die Arbeit. Ein Jahr später, bei dem einzigen Bombenangriff auf Bad Homburg, brannte das Institut wieder ab. Während des Angriffs saß Liesegang in einem 12 m tiefen alten Brauereikeller. Einige schwere Bomben fielen auf den Keller und bliesen ihn tüchtig durch. Liesegang nahm seinen Stuhl wieder auf und schrieb weiter, wie er im Bunker immer schrieb. Als ich ihm dann berichtete, daß der Keller nicht gehalten habe, daß eine Bombe ihn zwar nicht durchschlagen, nur einen 5 m tiefen Krater gebildet habe, daß aber die Erschütterung mit typisch kolloidchemischen Mitteln das tonige Gestein thixotrop verflüssigt habe, daß das für 15 oder 20 Minuten flüssige Tongestein wie ein Brei in den Keller gelaufen sei und einen Abschnitt von der Größe eines mittleren Saales gefüllt habe, da interessierte ihn das thixotrope Geschehen so riesigen Ausmaßes, ausgelöst durch die — wie er sagte — „lächerlich geringe Sprengwirkung einer solchen Bombe."

Schwer war Liesegang von dem ausgebrannten Institut zu trennen. Sein Freund Hanff-Dreßler brachte ihn in ein abgelegenes Spessartdorf. Dort schrieb Liesegang einen großen Teil der zweiten Auflage seiner „Medizinischen Kolloidlehre", die demnächst erscheinen wird.

Ein Jahr später, als das Institut wieder eingerichtet war, kam Liesegang nach Homburg zurück, arbeitete und stellte sehr schnell wieder den Kontakt mit ausländischen Forschern her. Wenige Tage vor seinem Tode nahm er noch an einer Besprechung teil, die dem Wiedererscheinen der Kolloid-Zeitschrift galt.

Eine Erkältung führte zu einem Lungeninfarkt. Bis zum 12. November hat Liesegang gearbeitet. In der Nacht verlor er das Bewußtsein und starb am 13. November 1947, 78jährig.

R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.)



A. Lottermoser.

Alfred Lottermoser

geb. 17. Juli 1870, gest. 27. April 1945

Als Alfred Lottermoser nach seiner Promotion über ein Thema aus der organischen Chemie, die Einwirkung von metallischem Natrium auf aromatische Nitrite, im Jahre 1896 als Vorlesungsassistent des damaligen Dresdner Organikers E. v. Meyer sich mit diesem gemeinsam dem Studium des „kolloidalen Silbers" zuwandte, welches damals bereits in der medizinischen Praxis als Therapeutikum Verwendung fand, hatte er den für sein Leben entscheidenden Schritt auf das von nur wenigen vor ihm betretene Forschungsgebiet der Kolloidchemie getan, der er in einem an Arbeit und Anerkennung reichen Leben mit zahllosen Schülern und Mitarbeitern eine solche Fülle von grundlegenden Arbeiten, Anregungen und Erkenntnissen geschenkt hat, daß es vermessen erscheint, deren Bedeutung in wenigen Minuten auch nur streifend darzustellen.

Bereits in dieser ersten, 1898 veröffentlichten Arbeit „Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers" wird zum ersten Male die außerordentlich bedeutungsvolle Beobachtung mitgeteilt, daß Zusätze von Eiweißlösungen zum Silbersol die sonst unweigerlich ein-

tretende Fällung durch Elektrolyte verhindern. Damit war zum ersten Male die Schutzwirkung von hydrophilen Kolloiden erkannt worden. Es folgten sehr bald Veröffentlichungen über kolloides Quecksilber, Wismut, Kupfer sowie einige Platinmetalle, und 1900 habilitierte sich Lottermoser mit einer zusammenfassenden Monographie „Über anorganische Kolloide".

Als einer der ersten erkannte er die Bedeutung der Fremdsubstanzen, der verunreinigenden Elektrolyte für die Stabilität der Hydrosole. Die Beobachtung, daß in genügend verdünnter wässriger Lösung Jodkalium und Silbernitrat stets unter Bildung von kolloidem Jodsilber reagieren, wenn das Jodkalium im Überschuß vorhanden ist, wurde zum Ausgangspunkt zahlreicher, mit allen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie, insbesondere der Elektrochemie vorgenommenen Untersuchungen, die eines seiner Lieblingsthemen bildeten und ihn noch jahrzehntelang beschäftigten. Sie fanden sehr bald ihren ersten Niederschlag in jenem klassischen Vorlesungsversuch, der die Entstehung und Koagulation eines Jodsilbersols durch die gleiche Ionenreaktion und damit die Zusammenhänge zwischen Stabilität, Teilchenladung und Ionenkonzentration eindeutig demonstriert. Die Ladung der dispersen Phase hängt von den jeweils im Überschuß vorhandenen, stark adsorbierten Ionen ab. Auch die ersten quantitativen Untersuchungen über die Peptisation schwerlöslicher Niederschläge durch die Adsorption solbildender Ionen wurden an Jodsilbergelen ausgeführt.

Durch die Umsetzung von Quecksilber- und Kupfersalzen sehr schwach dissoziierter Säuren, wie z. B. Mercuricyanid, Glykokoll-Kupfer, Kupferazetessigester usw. mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung konnten konzentrierte und beständige Hydrosole der entsprechenden Sulfide hergestellt werden, weil die geringe Wasserstoffionenkonzentration der entstehenden schwachen Säuren keine fällende Wirkung hat.

An Eisen- und Chromoxyd-hydrosolen konnten die Adsorptionsgleichgewichte zwischen kolloidem Oxyd und Chlor sowie deren Verschiebung in Verdünnungsreihen durch Ultrafiltration und rationelle Analysen aufgeklärt werden, welche die als HCl vorhandenen Ultrafiltrat-Chlorionen von den kompensierenden Chlorionen und dem eingeschlossenen Chlor zu trennen gestatten. Beim Ausfrieren von Oxydhydrosolen zeigte sich, daß stark elektrolythaltige Sole nach dem Wiederauftauen unverändert bleiben, während von einem gewissen durch Dialyse erreichten Reinheitsgrad an die Oxyde irreversibel blättchenförmig ausgeschieden werden. Die Verschärfung der Röntgeninterferenzen sowie die Schwerlöslichkeit solcher ausgefrorenen Oxyde in Säure deutet auf zunehmende Kristallisation.

Verdünnt man ein Eisenoxydhydrosol mit seinem Ultrafiltrat, so bleibt das ζ-Potential unverändert, die Dissoziation des kolloiden Elektrolyten nimmt zu; verdünnt man dagegen mit Wasser, so wird eingeschlossenes und kompensierendes Chlor an das Dispersionsmittel abgegeben und das ζ-Potential sinkt. Die Methoden und Apparate zur Messung richtiger und reproduzierbarer Chlorionenaktivitäten sowie zur Bestimmung des eingeschlossenen Chlors, u. a. durch Überführungsmessungen, konnten verbessert werden. Ausgedehnte Versuche über die gegenseitige Flockung entgegengesetzt geladener Kolloide und über die Elektrolytkoagulation bestätigten, daß die Flockung nach elektrochemischen Äquivalenten erfolgt.

Untersuchungen über die Ladung von Kolloidteilchen und ihre Beeinflussung zeigten, daß in Wasser positiv geladene disperse Phasen (Cr_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3, ThO_2) durch Verdünnen mit Wasser negativ werden und daß die Umladung bis zu einem Höchstwert, dem Eigenpotential ansteigt.

In den ersten Stadien der Peptisation von Aluminium- und Chromoxydhydrat in ihren Salzlösungen werden basische Salze gebildet. Die Alterung von Oxydhydraten des Chroms und seiner basischen Salze beruht auf Verolung.

Das Problem der Jodstärke hat Lottermoser mehrfach beschäftigt. Die Jodaufnahme läßt sich durch Adsorptionsisothermen darstellen, doch folgt auf die Adsorption noch eine weitere sehr langsame Aufnahme. Das endgültige Gleichgewicht konnte nicht erreicht werden. Bemerkenswert ist, daß J_3-Ionen am stärksten aufgenommen werden.

Autokatalytische Reaktionen wie die Zersetzung von Natriumwolframat in wässriger Lösung durch Salzsäure oder die durch „unechte Hydrolyse" erfolgende Zersetzung des komplexen Natrium-Mercurisulfids zu kolloidem Mercurisulfid wurden mit elektrooptischen Mitteln kinetisch verfolgt.

Grundlegende Untersuchungen für die chromatographische Trennung von Eiweiß-Spaltprodukten bildeten die Adsorptionsver-

suche von Katalase an Aluminiumoxydhydraten und von Eiweiß-Spaltprodukten an definierten Aluminiumoxyden.

Die Erstarrung eines Gelatinesols zum Gel wurde als ein Vorgang, ähnlich der Erstarrung einer Schmelze erkannt, da auch die Sol-Gel-Umwandlung mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist.

Untersuchungen über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd und durch Alaun mögen überleiten zu den Themen technischer Art, die Lottermoser mit zahlreichen Mitarbeitern beschäftigt haben. Es gibt da kaum ein Gebiet der angewandten Kolloidchemie, auf welches seine Ideen nicht anregend und befruchtend gewirkt hätten. Probleme der Gerberei behandelten die Arbeiten über die Aufnahme von Alkali und Säuren durch Hautpulver, solche der Färberei das Studium der Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen durch Baumwolle. Die negative Aufnahme und positive Abgabe mancher sauren Farbstoffe konnte durch Quellungsvorgänge erklärt werden. Die Überlagerung von Adsorptionsvorgängen, chemischer Bindung und Quellungserscheinungen führen zu außerordentlich verwickelten Verhältnissen bei der Aufnahme von Alkalien und Neutralsalzen durch Baumwolle und Wolle, sowie von Farbstoffen durch Stroh und andere Substrate.

Die außerordentlich exakten physikalisch-chemischen Untersuchungen Lottermosers und zahlreicher Mitarbeiter an den Lösungen reiner Seifen sowie an Lösungen von Alkylschwefelsäureestern und Alkyl-pyridiniumchloriden leiteten in der Erkenntnis der Natur der Seifenlösungen eine ganz neue Richtung ein. Die Gleichgewichte in den Lösungen der letzteren werden von den gleichen Gesetzmäßigkeiten bestimmt, wie sie McBain an Seifenlösungen geltend fand, und durch die von Molekulargewicht, Konzentration und Temperatur abhängige Anwesenheit von einfachen Ionen, einfachem und aggregiertem Neutralsalz und aggregierten Ionen erklärt.

Messungen der Oberflächen- und Grenzflächenspannung an Seifenlösungen führten lange Zeit bei den verschiedenen Forschern zu den abweichendsten Resultaten und ergaben auch im Lottermoserschen Institut zunächst große Unregelmäßigkeiten. Zur Messung wurde ein im Institut entwickelter Ringabreißapparat benutzt. Nachdem der die Hydrolyse steigernde Einfluß der Luftkohlensäure und die Adsorption von oberflächenaktiver Substanz an den Gefäßwänden, am Abreißring usw. als Hauptursachen der Unregelmäßigkeiten erkannt worden waren, konnten reproduzierbare Werte erhalten werden. Die Messungen der Oberflächenspannung an Seifenlösungen und an Lösungen der Alkylverbindungen sowie der Zwischenflächenspannung gegenüber Paraffinöl bestätigten in allen Fällen die Gültigkeit der Traubeschen Regel.

Das Studium der Dispergierung von Kalkseifen mittels anionenaktiver Stoffe führte zu dem Vorschlag für die Praxis der Wäscherei, eine Kombination aus Seife und Dispergiermittel zu benutzen, welche in Waschwässern bei Gegenwart von Härtebildnern das Absitzen von Kalkseife auf der Faser verhindert und einen befriedigenden Wascheffekt bewirkt.

Schließlich sei noch eine Reihe von Arbeiten erwähnt, die Lottermoser auf dem Gebiet des technischen Viskoseprozesses ausführen ließ, u. a. Beiträge zur Merzerisation technischer Zellstoffe, welche den Einfluß von Zellstoffart, Konzentration der Tränklauge, Tränkzeit und Vorreifezeit auf die daraus hergestellten Viskoselösungen klärten. Alkalilöslichkeit und Quellgrad der Zellulose sind weitgehend abhängig von der Laugenkonzentration, das Maximum liegt etwa bei 12,5% NaOH, also unterhalb der normalen Tauchlaugenkonzentration von 17,5 Prozent. Mit steigender Temperatur gehen steigende Mengen Hemizellulose in Lösung.

Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Alkalizellulose und die Viskose-Lösung ist derart, daß die Viskoselösung umso dünnflüssiger wird, d. h. daß das Zellulosemolekül umso mehr abgebaut wird, je länger die Alkalizellulose mit Sauerstoff in Berührung war, während unter Sauerstoffausschluß außerordentlich hochviskose Lösungen erhalten werden. Mit der Dauer der Vorreife bei Gegenwart von Luftsauerstoff sinkt der Polymerisationsgrad der Zellulose von ca 1200 auf etwa 260. Der Abbau wird durch steigenden Eisengehalt des Zellstoffs noch wesentlich verstärkt. Die Querschnittsform von Viskosefäden wird durch osmotische Vorgänge bestimmt. Sie ist umso unregelmäßiger, je größer der Gehalt des Spinnbades an Natriumsulfat ist. Die Außenhaut des frischkoagulierten Fadens wirkt als semipermeable Membran.

An größeren literarischen Arbeiten Lottermosers seien hier erwähnt: Seine Beiträge über Kolloide in Abeggs „Handbuch der anorganischen Chemie", die „Methoden der Herstellung kolloider Lösungen"

in Abderhaldens „Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“, die deutsche Ausgabe von Jean Perrins Buch „Die Atome“ und seine eigene, noch kurz vor seinem Tode erschienene und von der Fachwelt begrüßte „Kurze Einführung in die Kolloidchemie“.

1927 wurde Lottermoser von der Kolloidgesellschaft der „Laura R. Leonhard-Preis“ für seine grundlegenden Arbeiten über die „Peptisation der Kolloide“ verliehen.

Im Jahre 1923 gelang es Lottermoser, mit Hilfe von Spenden der chemischen Industrie, welche die Bedeutung der Kolloidchemie voll erkannt hatte, ein eigenes selbständiges Institut für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden zu gründen, dessen Leitung ihm mit der Ernennung zum planmäßigen Extraordinarius übertragen wurde. Nach dem Umzug und der Erweiterung des Institutes im Jahre 1926 waren dort im Dachgeschoß der Physikalischen Chemie zeitweilig 30 Doktoranden und Diplomanden gleichzeitig neben den Teilnehmern am kleinen Praktikum tätig. Es ist daher ganz unmöglich, all die Probleme, die Lottermoser und seine Mitarbeiter außer den hier kurz erwähnten beschäftigt haben, vollzählig aufzuführen. Indessen möchte ich diese kurze Würdigung des Lebenswerkes meines Lehrers und Freundes Alfred Lottermoser nicht schließen, ohne meine Gedanken und die aller seiner Mitarbeiter und Schüler in dem Bekenntnis zusammenzufassen, daß er in uns weiterleben wird nicht nur als der stets anregende, an allen Fragen unseres engeren und weiteren Fachgebietes lebhaft interessierte, mit Rat und Tat immer bereitstehende Lehrer und Chef, sondern darüber hinaus als ein warmherzig gütiger väterlicher Freund!

E. Buchholz (Bonn)

Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bern

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde

Von W. Feitknecht und H. Studer

Mit 22 Abbildungen

1. Einleitung

Vor rund 40 Jahren hat V. Kohlschütter seine Studien über die Form fester Stoffe und deren Einfluß auf ihr chemisches Verhalten begonnen. Solche Untersuchungen sind mit stets verfeinerter Methodik im Berner chemischen Institut weitergeführt worden, und es hat sich ein großes Erfahrungsmaterial angesammelt. Es mußte locken, die auf indirektem Wege gewonnenen Erkenntnisse mit dem Elektronenmikroskop nachzuprüfen und zu verfeinern. So haben wir eine Reihe, z. T. schon von V. Kohlschütter bearbeiteter Probleme wieder aufgegriffen und mit Hilfe des Elektronenmikroskops untersucht. Über einige Ergebnisse aus dem Gebiet der Metallhydroxyde soll im folgenden berichtet werden[1]).

2. Hydroxyde vom C6-Typ

Die Hydroxyde der zweiwertigen Metalle mit einem Ionenradius von 0,77—1,06 Å kristallisieren im C6-Typ, besitzen also ein Schichtengitter. Aus dieser Reihe fällt das Zink, das bei einem Ionenradius von 0,83 Å in einer amorphen und einer größern Zahl von kristallisierten Modifikationen auftritt, wohl als Folge der besondern Elektronenkonfiguration des Ions. Auf die Hydroxyde des Zinks soll hier nicht eingegangen werden.

Form und Größe der Kriställchen und — wie vor allem Fricke und Hüttig gezeigt haben — auch die thermochemischen Eigenschaften sind bei diesen Hydroxyden stark von den Bildungsbedingungen abhängig. Wir haben zur Gewinnung zwei prinzipiell verschiedene Methoden verwendet, die Wässerung der Oxyde und die Fällung aus Salzlösung mit Lauge. Die erste Methode kommt nur für die Herstellung von Kalzium- und Magnesiumhydroxyd in Frage.

a) Kalzium- und Magnesiumhydroxyd, hergestellt durch Wässern von Oxyd

V. Kohlschütter und W. Feitknecht[2]) haben vor längerer Zeit das Ablöschen von gebranntem Kalk und das Verhalten von Suspensionen von gelöschtem Kalk studiert und versucht, den Kalkbrei und die Kalkmilch als kolloide Systeme rationell zu charakterisieren. Es ergab sich das Bild, daß im gelöschten Kalk kleinste Primärteilchen zu sekundären Teilchen vereinigt und diese zu größern Körnern zusammengelagert sind. Die hervorstechendste kolloidchemische Eigenschaft ist die Quellungsfähigkeit. Sie ist wesentlich verantwortlich für die Verwendbarkeit des Kalks als Mörtel. Die eigentlichen quellungsfähigen Bestandteile sind die sekundären Teilchen.

Radczewsky, Müller und Eitel[3]) haben vor einiger Zeit elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kalziumhydroxyd mitgeteilt. Sie stellten fest, daß aus klarem Kalkwasser glatte, kompakte Sphärolithe mit einem Durchmesser von 100—1000 mμ erhalten werden. Ähnliche Sphärolithe bilden sich auch beim Schütteln von Zement mit Wasser.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich nichts über die Form und Größe der Teilchen im Kalkbrei und in der Kalkmilch aussagen. Um bei der beträchtlichen Löslichkeit des Kalziumhydroxyds nicht durch Lösungs- und Wiederausscheidungserscheinungen gestört zu werden, haben wir in den konzentrierten Kalksuspensionen das Wasser durch Alkohol verdrängt. Dabei trat vor allem bei den „fetten" Kalken eine Entquellung und Dispergierung zu recht stabilen, milchig-weißen Solen ein. Die sekundären Teilchen wurden durch diese Behandlung demnach weitgehend abgebaut; zur Abbildung gelangten die Primärteilchen oder kleine Aggregationen solcher. Wie aus der Abb. 1 zu sehen ist,

[1]) Alle elektronenmikroskopischen Bilder sind mit einem von der Firma Trüb, Täuber & Co. in Zürich konstruierten Instrument hergestellt worden.

[2]) V. Kohlschütter und W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **6**, 337 (1923).

[3]) O. E. Radczewsky, H. O. Müller und W. Eitel, Zement 28, 693 (1939).

bestehen diese aus 50—100 mμ großen, relativ dicken, vorzugsweise länglichen Kristallplättchen, die z. T. sechseckige Formen erkennen lassen. Teilweise sind sie zu kleinen, häufig länglichen Aggregaten verwachsen, da offenbar die Aufteilung in die Einzelkriställchen nicht vollständig ist.

Die Primärteilchen von totgebranntem und ersäuftem Kalk zeigen ungefähr die gleiche Größe. Sie sind aber in vermehrtem Maß zu unregelmäßig verzweigten Ketten verwachsen. Die elektronenmikroskopisch ermittelte Primärteilchengröße ist in Übereinstimmung mit der aus der Linienverbreiterung der Röntgendiagramme geschätzten.

Eine einwandfreie Abbildung der sekundären Teilchen stößt bei der beträchtlichen Löslichkeit des Kalziumhydroxyds auf Schwierigkeiten. Verdünnt man Kalkmilch so stark mit Wasser, daß sie nachher in der gewünschten lockeren Verteilung auf Folien präpariert werden kann, so beobachtet man unter dem Elektronenmikroskop die schon von Eitel und Mitarbeitern abgebildeten Kugeln. Wird die Lösung auf der Folie abgehebert, um eine möglichst geringe Ausscheidung aus dieser zu erhalten, so lassen sich Gebiete mit kleinen (ca. 100 mμ) und solche mit großen Kugeln (ca. 1000 mμ) unterscheiden. Die ersteren dürften Ausscheidungen aus Lösungen sein, die letzteren im wesentlichen aus dem ursprünglich festen Kalziumhydroxyd bestehen. Eitel und Mitarbeiter erhielten bei ihren Ausscheidungen nur Halbkugeln. Aus Beschattungsaufnahmen folgt, daß bei unseren Präparaten die großen Teilchen richtige Kugeln sind; sie sind häufig kettenartig verknüpft. Es ist aber sehr zu bezweifeln, daß diese Kugeln schon im Kalkbrei und in der Kalkmilch als solche vorliegen und den gequollenen Sekundärteilchen entsprechen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß erst beim Eintrocknen die Primärkriställchen zu diesen regelmäßig geformten Gebilden zusammengefaßt werden.

Wenn es auch noch nicht gelungen ist, Näheres über die Aggregationsart der Primärteilchen zu erfahren, so folgt doch aus der Tatsache, daß fetter sowie totgebrannter und ersäufter Kalk ungefähr gleich große Hydroxydkriställchen enthalten, daß die Art ihrer Zusammenlagerung maßgebend für das sehr unterschiedliche Verhalten ist und daß tatsächlich die quellungsfähigen Bestandteile die sekundären Teilchen sind.

Das elektronenmikroskopisch untersuchte Magnesiumhydroxyd wurde wie folgt hergestellt[4]). Basisches Magnesiumkarbonat wurde bei 700° C während zwei Stunden geglüht und dieses nur wenig aktive Oxyd[5]) in flüssigem Wasser umgesetzt. Die Suspension dieses Hydroxyds zeigte recht schön ausgebildete, sechsseitige Plättchen mit einem mittleren Durchmesser von rund 150 mμ (Abb. 2). Die Umsetzung erfolgt demnach relativ langsam über die Lösung.

Beim Vergleich der Teilchengröße beim gelöschten Kalk und dem durch Wässerung von Oxyd erhaltenen Magnesiumhydroxyd fällt auf, daß ersteres feiner dispers ist. Es hängt dies zweifellos mit der größeren Bildungsgeschwindigkeit zusammen. Ferner dürfte von Bedeutung sein, daß sich die Mischung lokal erwärmt und Kalziumhydroxyd bei erhöhter Temperatur eine kleinere Löslichkeit besitzt. Die hohe Dispersität, in der sich Kalziumhydroxyd beim Ablöschen des Kalkes bildet, ist ausschlaggebend für seine Verwendbarkeit als Mörtel.

b) Fällungen von Hydroxyden aus Metallsalzlösungen

Vor einiger Zeit ist über qualitative, röntgenographische Erfahrungen über die Ausbildung der Kriställchen von durch Fällung erhaltenen Hydroxyden zweiwertiger Metalle berichtet worden[6]). Es wurde damals festgestellt, daß die einen, nämlich Nickel-, Magnesium- und Eisenhydroxyd, zur Bildung sehr fein laminardisperser Niederschläge neigen, während die Hydroxyde von Kobalt und Cadmium stets gröber dispers ausfallen. Form und Größe der Teilchen von kolloiden Lösungen von Nickelhydroxyd sind inzwischen eingehender untersucht worden[7]). Bei dieser Untersuchung wurden auch einige Erfahrungen über das Magnesiumhydroxyd gesammelt.

Das verschiedene kolloidchemische Verhalten von Nickel- und Kobalthydroxyd ist vor längerer Zeit auch von A. und E. Lottermoser[8]) festgestellt worden. Aus ihren Messungen über die Sedimentationsgeschwindigkeit ergibt sich, daß, unter gleichen Bedingungen gefällt, Nickelhydroxyd viel voluminöser ist und viel langsamer altert als Kobalthydroxyd.

---

[4]) Diss. E. Ribi (Bern 1948).
[5]) R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935).
[6]) W. Feitknecht, Kolloid-Z. **93**, 66 (1940).
[7]) W. Feitknecht, R. Signer u. A. Berger, id. **101**, 12 (1942); A. Berger, id. **103**, 185 (1943); **104**, 24 (1943).
[8]) A. und E. Lottermoser, Kolloid-Beihefte **38**, 1 (1933).

Abb. 1
Gelöschter Kalk in Alkohol dispergiert, goldbeschattet (20'000 x)

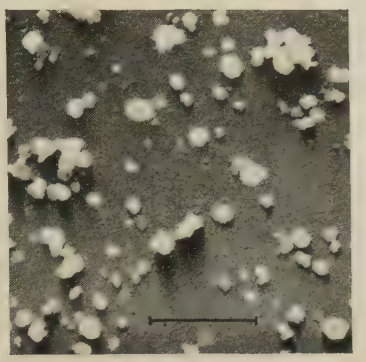


Abb. 2
Magnesiumhydroxyd, entstanden durch Wäss. von Oxyd, goldbeschattet (14 000 x)

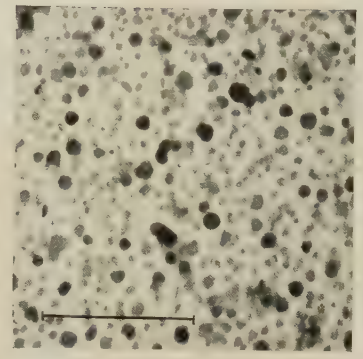


Abb. 3
Nickelhydroxyd, 5 Jahre altes Sol (20'000 x)

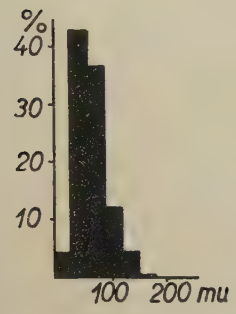


Abb. 4
Teilchengrößenstatistik des Nickelhydroxydsols

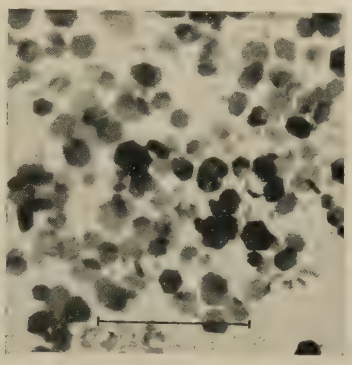


Abb. 5
Kobalthydroxyd, Bodenkörper durch Ultraschall dispergiert (20'000 x)

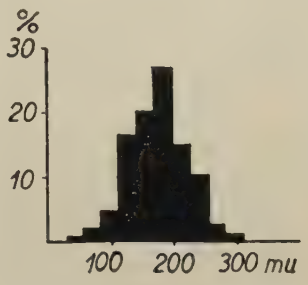


Abb. 6
Teilchengrößenstatistik der sechseckig. Kobalthydroxydkriställchen

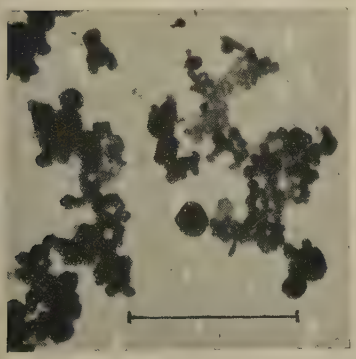


Abb. 7
Manganhydroxyd, mit überschüssiger Lauge gefällt (20'000 x)

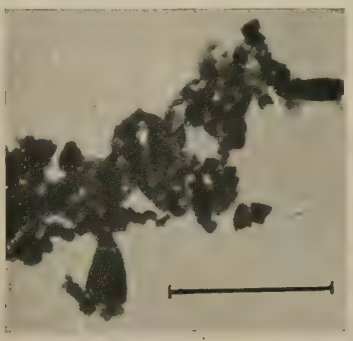


Abb. 8
Manganhydroxyd, Manganchloridlösung unvollständig gefällt (20'000 x)

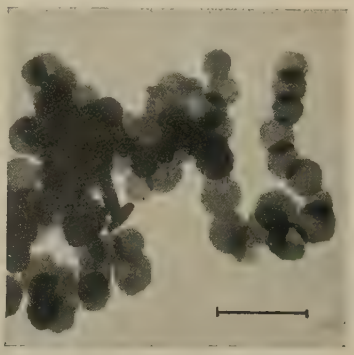


Abb. 9
Cadmiumhydroxyd, rasch gefällt (12'000 x)

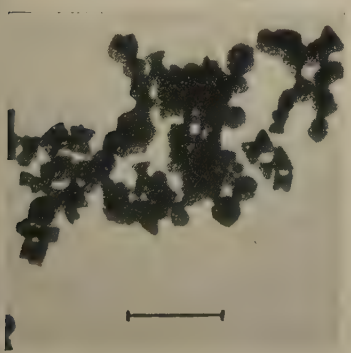


Abb. 10
Cadmiumhydroxyd, langsam gefällt (12'000 x)

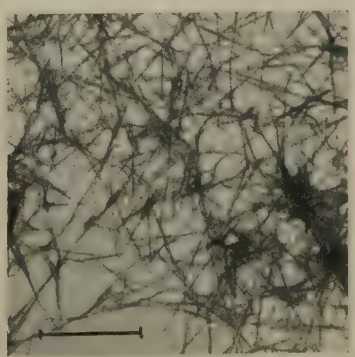


Abb. 11
Kupferhydroxyd, Fällung einer 0,2-m Bromidlösung mit überschüssiger 0,4-n NaOH (20'000 x)

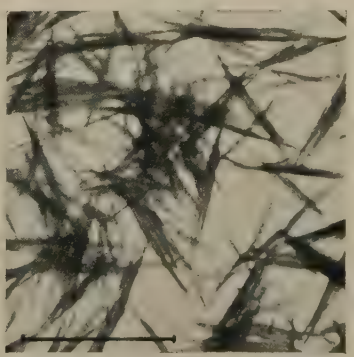


Abb. 12
Kupferhydroxyd aus basischem Kupferbromid (Plättchen ca. 0,1 0,7 μ) (20'000 x)

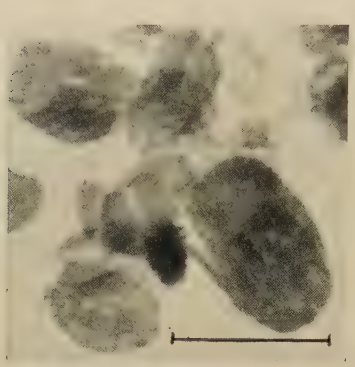


Abb. 13
Kupferhydroxyd, pseudomorph nach basischem Nitrat (20'000 x)

Abb. 14
Kupferoxydspindeln aus elektrolytisch hergestelltem Hydroxyd, goldbeschattet (20'000 x)

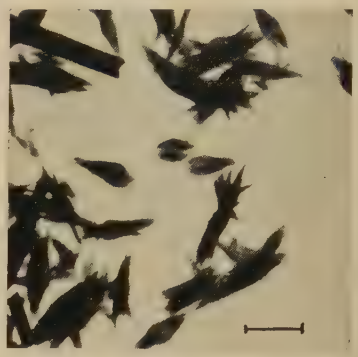


Abb. 15
Kupferoxyd, unregelmäßige Spindeln, z. T. aggregiert, Fällung von 0,02-m $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit überschüssiger 0,04-n NaOH (7000 x)

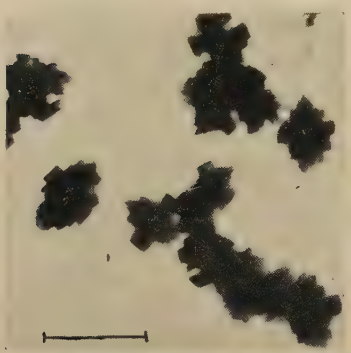


Abb. 16
Kupferoxyd, unregelmäßige „Kreuzform", Fällung von 0,2-m $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit überschüssiger 0,4-n NaOH (14'000 x)

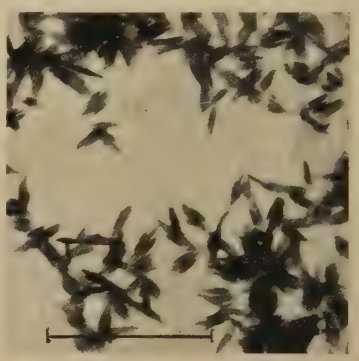


Abb. 17
Kupferoxyd, Übergang Spindel in Kreuzform aus elektrolytisch hergestelltem Hydroxyd (20'000 x)

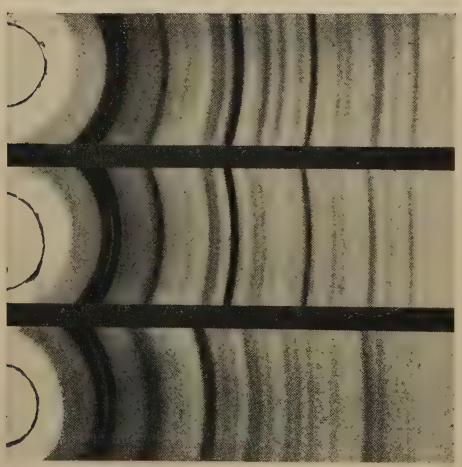


Abb. 18
Röntgendiagramme von
a) Bayerit, unter der Mutterlauge entstanden
b) Bayerit, Gel in schwach saurem Milieu gealtert
c) Hydrargillit, amorphes Hydroxyd in Wasser peptisiert

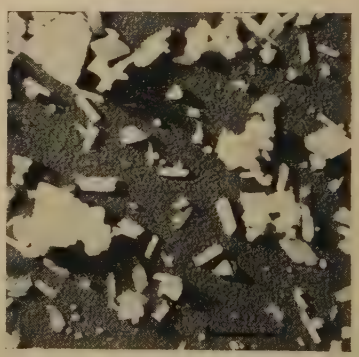


Abb. 19
Bayerit, Gel unter der Mutterlauge gealtert, goldbeschattet (10'000 x)

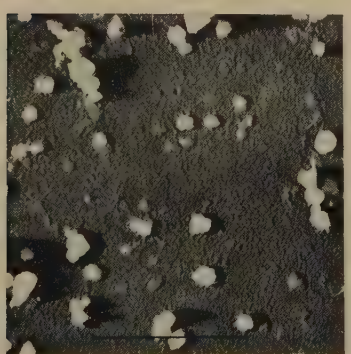


Abb. 20
Bayerit, Gel in schwach saurem Milieu gealtert, goldbeschattet (20'000 x)

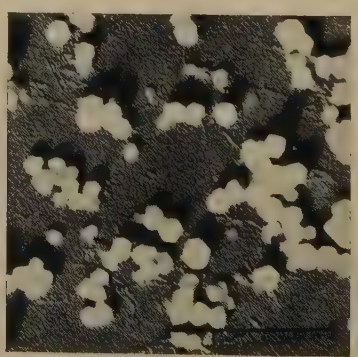


Abb. 21
Hydrargillit, amorphes Hydroxyd in Wasser peptisiert, sedimentierter Anteil goldbeschattet (20'000 x)

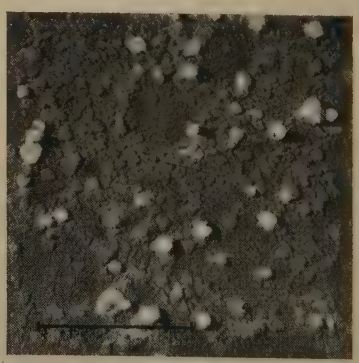


Abb. 22
Hydrargillit, amorphes Hydroxyd in 0,001-n HCl peptisiert goldbeschattet (20,000 x)

Unsere Nickelhydroxydsole wurden seinerzeit im Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG. in Berlin elektronenmikroskopisch untersucht. Von frischen Solen konnten wegen der geringen Dicke der Plättchen keine guten Bilder erhalten werden, dagegen sind auf den Aufnahmen eines während 6 Stunden bei 100° C erhitzten Sols die sechseckigen Nickelhydroxydkriställchen sehr schön zu erkennen.

Es ist uns auch noch nicht gelungen, von jungen Solen die Teilchen formgetreu abzubilden. Von einem während 5 Jahren unter vollkommenem Luftabschluß gealterten Sol erhielten wir das in Abb. 3 wiedergegebene Bild. Es sieht dem während 6 Stunden bei 100° C gealterten recht ähnlich, allerdings finden sich weniger regelmäßig sechseckige Kriställchen.

Zur besseren Beurteilung der Teilchengröße wurde eine Größenstatistik in folgender Weise durchgeführt. Durch Ausmessen von 300—400 Teilchen bei 36000-facher Vergrößerung und Unterteilung in Größenklassen von 28 mμ erhält man eine Verteilungskurve wie in Abb. 4 wiedergegeben[9]). Die kleinen Teilchen sind in großer Überzahl und die größte Häufigkeit liegt bei 28—56 mμ. Die auf dem Bild stark hervortretenden größeren Kriställchen machen zahlenmäßig nur einen kleinen Bruchteil aus. Die Auszählung des 5 Jahre alten Sols ergibt demnach einen mittleren Plättchendurchmesser, der nur wenig größer ist, als ihn seinerzeit Berger röntgenographisch für junge Sole bestimmt hat. Es ist dies damit im Zusammenhang, daß der röntgenographisch ermittelte mittlere Durchmesser wesentlich größer ist als der elektronenmikroskopisch bestimmte häufigste[10]).

Der röntgenographische Befund, daß das rosafarbige Kobalthydroxyd stets gröber dispers ist, konnte auch elektronenmikroskopisch bestätigt werden.

Es wurden Präparate untersucht, die durch Fällen einer 0,1- bzw. 0,01-m $CoCl_2$-Lösung mit einem kleinen Überschuß von Natronlauge hergestellt wurden. Die Lösungen waren sauerstoffrei; die Präparierung erfolgte nach vollständiger Umwandlung der blauen in die rosafarbige Form. Die Fällungen peptisierten z. T. beim Auswaschen. Aus solchen Solen hergestellte Präparate gaben ungefähr das gleiche Bild wie Präparate, die aus dem Bodensatz nach vorheriger Behandlung mit Ultraschall gewonnen worden waren (Abb. 5). Beide Präparate zeigen ungefähr gleich große, ziemlich regelmäßige, sechseckige Plättchen. Nebstdem beobachtet man, besonders beim Präparat aus dem Niederschlag, unregelmäßiges, sehr fein laminares Material.

Der Niederschlag ist also ausgesprochen heteropolydispers. Dies dürfte daher rühren, daß das rosafarbige Hydroxyd durch Umwandlung aus dem blauen entsteht. Dieses besitzt die Struktur der α-Hydroxyde[11]). Die sechseckigen Kriställchen bilden sich offenbar aus der instabilen Form über die Lösung; die unregelmäßig laminaren Teilchen dürften durch topochemische Umsetzung eines Teils des α-Hydroxyds entstanden sein. Eine in gleicher Weise wie beim Nickelhydroxyd durchgeführte Auszählung der sechseckigen Kriställchen ergab Abb. 6. Man erkennt, daß die Verteilungskurve breiter ist und der häufigste Teilchendurchmesser rund viermal größer.

Wir haben auch nach der Vorschrift von Berger hergestellte Magnesiumhydroxydsole[12]) untersucht und erhielten Plättchen mit rund viermal kleinerem Durchmesser als bei dem durch Wässern von Oxyd erhaltenen Präparat.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung der basischen Chloride des Mangans hat Ribi[12]) auch einige Aufnahmen von Manganhydroxydfällungen hergestellt. In den frischen Fällungen beobachteten wir ziemlich große, rundliche bis ovale Scheiben. Da die Röntgendiagramme schwach verbreiterte hkl-Reflexe zeigen, dürfte es sich um aus dünnen Plättchen aufgebaute Somatoide handeln.

Beim Fällen mit Laugenüberschuß entstehen beim Altern mehr oder weniger regelmäßige sechsseitige Plättchen recht verschiedener Größe (Abb. 7). Altert das Hydroxyd unter Manganchloridlösung, so entstehen längliche kegelförmige Somatoide, sehr häufig mit abgeschnittener Spitze (Abbild. 8). Bei etwas höherer Chloridkonzentration wurde die Bildung von mehreren μ langen, also auch mikroskopisch erkennbaren, am einen Ende spitz zulaufenden Somatoiden beobachtet. Vermutlich entstehen

[9]) K. Huber und H. Zbinden, Z. anorg. Chem. **258**, 188 (1949). H. Zbinden haben wir für die Ausführung der Teilchenstatistik zu danken.

[10]) M. v. Ardenne u. D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).

[11]) W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **21**, 766 (1938); Kolloid-Z. **92**, 257 (1940).

[12]) E. Ribi (Diss. Bern 1948).

diese Gebilde durch Parallelverwachsung von Hydroxydplättchen.

Cadmiumhydroxyd wurde durch Fällen von Nitratlösung gewonnen[13]), da infolge der großen Beständigkeit der basischen Chloride Chloridlösungen als ungeeignet erschienen. Die Ausbildungsform wird nicht wesentlich beeinflußt durch die Menge des Fällungsmittels; man erhält die typischen Formen auch bei unvollständiger Fällung. Die Ausbildungsform ist jedoch stark von der Fällungsgeschwindigkeit abhängig. Abb. 9 zeigt Formen, wie sie bei rascher, Abb. 10 wie sie bei langsamer Fällung erhalten werden.

Im ersten Falle bilden sich ziemlich große, unregelmäßig gezackte, sechseckige Plättchen. Bei langsamer Fällung entstehen eigenartige Somatoide (Abb. 10), die offensichtlich Parallelverwachsungen von Hydroxydplättchen sind. Beim Altern findet kaum eine Veränderung statt, obschon eine merkliche Abnahme des Löslichkeitsprodukts, d. h. der freien Energie, festzustellen ist.

Die Größe der Teilchen und der Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit lassen sich aus dem Bildungsmechanismus verstehen. Es ist seinerzeit gezeigt worden, daß bei der Fällung von Cadmiumhydroxyd aus Nitratlösung primär ein sehr instabiles α-Hydroxyd entsteht[14]). Wird rasch gefällt, so entsteht zunächst nur dieses, und wie blaues Kobalthydroxyd wandelt es sich in relativ große Kriställchen um. Bei langsamer Fällung beginnt die Umwandlung in die stabile Form schon während der Fällung und die sich stets neu bildende α-Form stört die Kristallisation der ersteren.

Die bei gefällten Hydroxyden erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle in der Reihenfolge zunehmender Radien des Metallions zusammengestellt. Es ergibt sich, daß auch bei gleicher Herstellung jedes Hydroxyd seine charakteristische Größe und Form der Teilchen besitzt. Es ist naheliegend zu untersuchen, ob zwischen Teilchengröße und Löslichkeit eine Beziehung besteht. In die Tabelle sind deshalb auch die neusten Werte der Löslichkeitsprodukte aufgenommen worden. Es ist ganz offensichtlich, daß eine solche Beziehung nicht besteht.

Nach dem früher Gesagten ist es so, daß die beiden Hydroxyde, die sich über die α-Form bilden, wesentlich gröber kristallin sind, als diejenigen, die bei der Fällung direkt entstehen. Damit ergibt sich aber, daß die Teilchengröße wesentlich bedingt ist durch das chemische Verhalten der Metallionen bei Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration. In ähnlicher Weise dürfte sich auch die Beeinflussung der Form durch Störsubstanzen auf chemische Faktoren zurückführen lassen.

Tabelle 1

Teilchengröße der Metallhydroxyde mit C6-Typ

Verbindung	$R_{Me^{++}}$ (Å)	Löslichkeitsprodukt	Teilchendurchm. (mμ)	Bemerkungen
$Ni(OH)_2$	0,77	$6{,}2 \cdot 10^{-16}$ [15])	25	1 Tag altes Sol, röntgen
			50	5 Jahre altes Sol, E. M.
$Mg(OH)_2$	0,78	$3{,}1 \cdot 10^{-11}$ [16])	40	1 Tag altes Sol, E. M.
$Co(OH)_2$	0,83	$1{,}3 \cdot 10^{-15}$ [15])	170	1 Tag altes Sol, E. M.
$Mn(OH)_2$	0,91	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$ [17])	50	einige Tage alter Niederschlag, stark polydispers. Neigung zu Somatoidbildung
$Cd(OH)_2$	1,03	$6{,}10 \cdot 10^{-15}$ [18])	400	Neigung zu Somatoidbildung

3. Kupferhydroxyd und seine Umwandlung in Oxyd

Keines der Hydroxyde zweiwertiger Metalle ist so oft unter kolloidchemischen Gesichtspunkten bearbeitet worden wie Kupferhydroxyd. Van Bemmelen[19]) hat wohl als erster betont, daß sich die kolloiden Formen auch chemisch ganz anders verhalten als die kristallinen, indem sie leicht Wasser abgeben und in Oxyd übergehen. Die Zusammenhänge zwischen der Fähigkeit Wasser abzugeben und der Bildungsform sind später eingehend, besonders von Kohlschütter und Mitarbeitern[20]), un-

[13]) R. Reinmann, Diss. (Bern 1949).
[14]) W. Feitknecht, l. c.
[15]) R. Näsänen, An. Acad. Sci. Fin. A **49**, Nr. 2 (1942).
[16]) R. Näsänen, Z. phys. Chem. (A) **188**, 272 (1941).
[17]) R. Näsänen, Z. phys. Chem. (A) **191**, 54 (1942).
[18]) R. Reinmann, Diss. (Bern 1949).
[19]) J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **5**, 445 (1893).
[20]) V. Kohlschütter und J. L. Tüscher, Z. anorg. Chem. **111**, 193 (1920); V. Kohlschütter und V. Sedelinowitsch, Z. Elektrochem. **29**, 30 (1923).

tersucht worden. Er gelangte zu der Auffassung, daß die Anhydrisierbarkeit im wesentlichen vom Grad der Zerteilung und der Art der Zusammenfassung zu körperlichen Gebilden bedingt sei.

Hayek[21]) schloß aus Versuchen mit Hydroxyd, welches aus ammoniakalischer Lösung gewonnen war, daß die Alkaliadsorption die Ursache des Dehydratisierungsvorganges bei niederen Temperaturen sei.

Aus den Lösungswärmen von gröber kristallinem Hydroxyd und verschieden aktivem Oxyd ergibt sich nach Fricke, Gwinner und Feichtner[22]), daß ersteres unter Wasser stabiler ist als aktives Oxyd, wie es sich bei Zimmertemperatur bildet, daß demnach nur aktive Hydroxydformen die Tendenz haben, sich unter Wasser spontan zu entwässern.

Wir haben die Bildung und Entwässerung von Kupferhydroxyd im Zusammenhang mit Studien über die basischen Kupfersalze[23]) unter Beiziehung des Elektronenmikroskops neuerdings eingehend untersucht[24]). Wir sind dabei hauptsächlich so vorgegangen, daß wir Kupfersalzlösung von Nitrat, Chlorid, Bromid und Sulfat mit Natronlauge fällten. Es entstehen hierbei primär basische Salze, und zwar in recht grobdisperser Form; aus verdünnter Lösung fallen sie im allgemeinen gröber dispers aus als aus konzentrierterer. Eine rasche Umwandlung in Hydroxyd tritt nur ein, wenn die Hydroxylionenkonzentration höher als ca. 10^{-2}—m steigt. Andernfalls erfolgt eine Umwandlung des basischen Salzes direkt in Oxyd.

Das Hydroxyd bildet stets mehr oder weniger feine Nädelchen, die u. U. charakteristisch aggregiert sind. Der Bildungsmechanismus aus den basischen Salzen und damit die Form des Hydroxyds wird stark beeinflußt durch die Struktur und u. U. die Größe und Form der Kriställchen des basischen Salzes.

Das basische Chlorid fällt in kleinen, gleichaxigen Kriställchen aus. Es besitzt eine dreidimensionale Raumstruktur[23]). Die Umsetzung zum Hydroxyd erfolgt über die freie Lösung und die Hydroxydnädelchen sind nicht aggregiert. Einen analogen Mechanismus hat Labanukrom für die Umsetzung von gröber kristallinem basischem Chlorid festgestellt[25]).

Das basische Bromid besitzt eine Einfachschichtenstruktur[26]) und fällt aus 0,2-m Lösung in dünnen ca. 0,1μ breiten Plättchen aus. Diese wandeln sich bei weiterem Laugenzusatz in relativ große, nicht oder nur wenig aggregierte Hydroxydnadeln um (Abb. 11); die Umwandlung erfolgt also im wesentlichen auch über die Lösung. Wird etwas gröber kristallines Hydroxybromid mit verdünnter Lauge umgesetzt, so entstehen größere Nadelaggregationen (Abb. 12). Die Nadeln sind parallel der Längsachse der länglichen Hydroxybromidkriställchen orientiert. Die Umsetzung erfolgt demnach deutlich topochemisch und wird durch das Gitter des Hydroxybromids gelenkt. Labanukrom hat bei grob kristallinem Hydroxybromid die Bildung scharfer Hydroxydpseudomorphosen festgestellt.

Das basische Nitrat besitzt eine ähnliche Struktur wie das basische Bromid[27]). Das aus konzentrierterer Lösung ausfallende, sehr feinplätterige Hydroxynitrat wandelt sich mit Lauge in sehr feinnadeliges Hydroxyd um; die Nädelchen sind z. T. parallel aggregiert. Etwas größere Plättchen von Hydroxynitrat (größer ungefähr 1μ) setzen sich mit Lauge noch ausgesprochener topochemisch um, als solche von Hydroxybromid (Abb. 13). Bei gröber kristallinem Hydroxynitrat hat wiederum Labanukrom die topochemische Umsetzung studiert.

Es scheint ganz allgemein zu gelten, daß basische Kupfersalze mit Schichtengitter durch Lauge topochemisch zu Hydroxyd umgesetzt werden, sofern sie eine bestimmte Größe überschreiten. Dabei scheidet sich das Hydroxyd in relativ großen, orientierten Nädelchen aus. Ihre Längsachse ist parallel der Richtung des kleinsten Abstandes der Kupferionen im Gitter des basischen Salzes.

Wir haben schließlich noch einige Präparate von Kupferhydroxyd elektronenmikroskopisch untersucht, die nach der Methode von Lorenz elektrolytisch hergestellt worden waren. Kohlschütter und Sede-

[21]) E. Hayek, Mh. Chem. **67**, 352 (1936).
[22]) R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, Ber. **71**, 1744 (1938).
[23]) W. Feitknecht und K. Maget, Helv. chim. Acta **32**, 1639 (1949). Vgl. auch A. F. Wells, Acta Cryst. **2**, 175 (1949).
[24]) W. Feitknecht, K. Maget u. A. Tobler, Chimia **2**, 122 (1948); W. Feitknecht und K. Maget, Z. anorg. Chem. **258**, 150 (1949); A. Tobler, Diss. Bern. **1949**.
[25]) T. Labanukrom, Kolloid-Beih. **29**, 80 (1929).
[26]) F. Aebi, Helv. chim. Acta **31**, 370 (1948).
[27]) Eine Strukturbestimmung wird gegenwärtig von W. Nowacki und R. Scheidegger durchgeführt.

linowitsch [28]) haben das Verhalten des so hergestellten Hydroxyds näher untersucht, vor allem die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Bildungsbedingungen. Sie stellten fest, daß die spontane Entwässerung umso rascher erfolgt, je konzentrierter die Nitratlösung, je höher die Stromdichte bei der Herstellung war und je länger die Elektrolyse dauerte.

Die unter den von Kohlschütter und Sedelinowitsch ausgearbeiteten Bedingungen hergestellten Hydroxyde erwiesen sich als wirre Haufwerke sehr feiner Nädelchen[29]) (ähnlich Abb. 12). Diese waren umso feiner, je höher die Konzentration und je größer die Stromdichte. Unterschiede in der Art der Zusammenlagerung der Teilchen ließen sich nicht feststellen.

Die spontane Entwässerung der verschiedenen von uns hergestellten Hydroxydformen wurde unter Verwendung des Elektronenmikroskops etwas näher verfolgt. Unsere Erfahrungen darüber lassen sich wie folgt zusammenfassen. Bei den Fällungen aus Sulfat, Chlorid und Nitrat schwankt bei scheinbar gleichen Fällungsbedingungen bei ein und demselben Salz die Geschwindigkeit der Dehydratisierung sehr stark. Beim Chlorid z. B. setzte die Entwässerung, erkennbar an der Verfärbung, bei einem Versuch nach $^1/_2$ Stunde, bei einem andern erst nach einigen Tagen ein. Beim Bromid wurde bei den meisten Fällungen überhaupt keine Entwässerung beobachtet. Stets ergab sich, daß die Dehydratisierung dann rasch erfolgte, wenn der Hydroxydniederschlag aus sehr feinen und kurzen Nädelchen bestand, langsam oder gar nicht, wenn die Hydroxydnädelchen größer waren. Ferner ließ sich feststellen, daß sich die feineren Anteile der Niederschläge zuerst umwandelten, die gröberen langsamer oder überhaupt nicht. Bei den nach Lorenz hergestellten Kupferhydroxyden beobachtet man die gleiche Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Entwässerung von der Teilchengröße.

Die Geschwindigkeit der Dehydratisierung ist demnach im wesentlichen durch die Größe der Hydroxydkriställchen gegeben. Ein Einfluß der Aggregationsart, wie ihn V. Kohlschütter vermutet hat, ließ sich vorläufig nicht nachweisen.

Das unter Wasser oder wässerigen Lösungen durch Dehydratisierung von Hydroxyd oder Umsetzung von basischem Salz entstandene Oxyd tritt stets in mehr oder weniger regelmäßigen Somatoiden auf. Aus Fällungen aus Kupfersalzlösungen entstanden, sind sie von der Größenordnung von 1 μ und mehr und recht uneinheitlich.

Das elektrolytisch hergestellte Hydroxyd gibt ein Oxyd, welches feinkörniger und einheitlicher ist; die Form des Oxyds ist in eindeutiger Weise von den Bildungsbedingungen abhängig, vor allem der Konzentration der Kaliumnitratlösung, der Stromdichte und der Dauer der Elektrolyse.

Die beobachteten Formen lassen sich auf zwei Grundtypen zurückführen, eine Spindel- und eine flache, rechteckige Kreuzform. Kleine regelmäßige Spindeln einheitlicher Größe ließen sich leicht reproduzierbar erhalten, wenn das Hydroxyd unter bestimmten Bedingungen elektrolytisch hergestellt wurde (Abb. 14). Bei Bildung aus Fällungen aus Kupfersalzlösungen oder basischen Salzen waren die Spindeln häufig mehr oder weniger unregelmäßig aggregiert und ließen einen faserigen Aufbau erkennen (Abb. 15).

Die kreuzartigen Formen entstanden aus Fällungen aus konzentrierteren Lösungen und zeigten vorwiegend unregelmäßige Verwachsungen (Abb. 16). Auch sie erwiesen sich als Parallellagerungen von faserigen Teilchen. Bei bestimmten, aus elektrolytischem Hydroxyd entstehenden Präparaten waren Übergänge zwischen Spindel- und Kreuzform zu beobachten (Abb. 17).

Die spontan, bei Zimmertemperatur gebildeten Kupferoxydpräparate geben Röntgendiagramme mit verbreiterten Linien und deutlicher Untergrundschwärzung. Eine eingehendere Analyse der Größe und Form der Kriställchen liegt nicht vor. Aus der Untersuchung von Fricke und Mitarbeitern[30]) über ein bei 35° C hergestelltes und bei 80° C getrocknetes Präparat ergibt sich, daß Kriställchen von etwa 80 Å Durchmesser vorliegen dürften und daß röntgenamorphes Material beigemischt ist. Die Präparate enthalten auch noch mehrere Prozent Wasser.

Aus den mitgeteilten Daten läßt sich über den Bildungsmechanismus folgendes aussagen. Die Entwässerung erfolgt über die freie Lösung. Dabei werden aber die Hydroxydkriställchen wohl nur z. T. bis zu Cupritionen abgebaut; nebstdem dürften auch größere, vermutlich lineare Komplexe in Lösung gehen. Das Wachstum der Keime von

[28]) V. Kohlschütter und V. Sedelinowitsch, l. c.

[29]) Bei diesen Versuchen haben uns B. Ekenstam und P. Zahler unterstützt.

[30]) R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, l. c.

Oxyd wird durch die größeren Komplexe behindert, und anstelle von Einzelkristallen entstehen Somatoide. Das nicht umgewandelte Hydroxyd dürfte vor allem dem röntgenamorphen Kittmaterial zwischen den Einzelkriställchen entsprechen und von größeren Komplexen stammen.

4. Gealtertes kolloides Aluminiumhydroxyd[31])

Bekanntlich ist das kolloidchemische Verhalten von Aluminiumhydroxyd außerordentlich mannigfaltig, was damit zusammenhängt, daß es in zwei Hydratstufen und zudem in verschiedenen Modifikationen auftreten kann. Es soll hier über einige orientierende Versuche über die Morphologie gealterter Aluminiumhydroxyde berichtet werden. Sie schließen an Untersuchungen an, die V. Kohlschütter und Mitarbeiter[32]) vor längerer Zeit durchgeführt haben. Es sollte damit abgeklärt werden, was für Produkte entstehen, wenn in bestimmter Weise hergestelltes, amorphes Hydroxyd unter definierten Bedingungen während längerer Zeit altert.

Zur Herstellung des Aluminiumhydroxyds bedienten wir uns der von Kohlschütter und Mitarbeiter ausgearbeiteten Lorenzschen Methode. Nach dieser wird das Hydroxyd durch anodische Auflösung von Aluminium in Natriumchloridlösung erhalten. Die Lösung wird dabei schwach alkalisch.

Von in dieser Weise hergestelltem Hydroxyd haben wir drei verschieden vorbehandelte Proben während 4½ Jahren altern lassen:

1. Das Hydroxyd wurde unter der Mutterlauge belassen.
2. Das Hydroxyd wurde nach dem Auswaschen in Wasser peptisiert.
3. Das Hydroxyd wurde nach dem Auswaschen in 0,001-n Salzsäure peptisiert. Ein kleiner Teil des Gels setzte sich dabei zu Boden.

Die röntgenographische Untersuchung der Bodenkörper ergab folgendes. Das unter der Mutterlauge und das unter Salzsäure gealterte Gel erwiesen sich als gut durchkristallisierte Bayerite. Die Röntgendiagramme der beiden Proben waren allerdings nicht vollkommen identisch (vgl. Abb. 18a und b). Fricke[33]) und auch andere Forscher haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Röntgendiagramme verschieden hergestellter Bayerite kleinere Abweichungen zeigen. Es wird deshalb unterschieden zwischen Bayerit A, B, C[34]) usw. Unsere Präparate scheinen mit den genannten nicht ganz identisch zu sein; das Diagramm des in saurem Milieu gebildeten ist hydrargillit-ähnlicher.

Die ausgeflockten Sole gaben das Hydrargillitdiagramm. Besonders beim säurepeptisierten waren die Linien z. T. ziemlich stark verbreitert. Aus dem in Wasser peptisierten Sol hatte sich im Laufe der Jahre ein kleiner Bodensatz ausgeschieden. Dieser erwies sich als ein gut durchkristallisierter Hydrargillit.

Der durch Altern des Gels unter der Mutterlauge entstandene Bayerit zeigte relativ große Teilchen und recht mannigfaltige Formen (Abb. 19). Es fallen vor allem die keilförmigen Somatoide verschiedener Größe auf, die größeren gestuft und mit fehlender Spitze. Sie sind ähnlich, nur wesentlich kleiner als die von Kohlschütter und Beutler[35]) beschriebenen Formen. Nebstdem sind rhombische Plättchen, flache Stäbchen und ganz vereinzelt kleine, sechseckige Kriställchen zu beobachten. Bayerit kristallisiert nach Montoro[36]) hexagonal. Die von uns festgestellten Formen sind deshalb umso erstaunlicher.

Bei dem in schwach saurem Milieu gebildeten Bayerit sind auch kegelförmige Somatoide zu beobachten, die aber durchwegs kleiner bleiben. Sie sind zwar im Durchschnitt zahlreicher als auf der abgebildeten Aufnahme (Abb. 20), treten jedoch zahlenmäßig hinter den unregelmäßig sechseckigen Plättchen zurück. Es ist bemerkenswert, daß die beiden Bayerite mit etwas abweichendem Röntgendiagramm auch verschiedene Ausbildungsformen zeigen.

Der monoklin pseudohexagonal kristallisierende Hydrargillit zeigte bei allen Präparaten mehr oder weniger regelmäßige sechsseitige Plättchen mit z. T. prismatischer Ausbildung. Die größten und gleichmäßigsten Kriställchen wurden im Bodensatz eines mit Wasser peptisierten Hydroxyds beobachtet (Abb. 21). Wesentlich unregelmäßiger war der Teilchenbestand in den durch Pep-

[31]) Diese Präparate sind von P. Schenk vorbereitet worden.

[32]) V. Kohlschütter, W. Beutler, L. Sprenger und M. Berlin, Helv. chim. Acta **14**, 3 (1931).

[33]) R. Fricke, Z. anorg. Chem. **179**, 287 (1929).

[34]) H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt und H. Volmer, Ber. **75**, 1375 (1942).

[35]) V. Kohlschütter und W. Beutler, Helv. chim. Acta **14**, 305 (1931); vgl. auch P. G. Nahin und H. C. Huffman, Ind. eng. chem. **41**, 2021 (1949).

[36]) V. Montoro, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. nag. **13**, 555 (1942).

tisation mit Wasser erhaltenen Solen. Auf einem anderen Bild von einem anderen Sol stammend als der Bodenkörper, erkennt man rechteckige Teilchen, offenbar auf einer Prismenfläche liegende prismatisch ausgebildete Kriställchen, dicke sechseckige und sehr dünne unregelmäßige Plättchen und schließlich faseriges Material. Letzteres ist in geringer Menge auch im Bodensatz zu sehen. Es handelt sich um einen Bestandteil, der röntgenographisch nicht feststellbar ist. Es dürfte sich um Überreste des „β-Hydroxyds" von Kohlschütter handeln.

Das durch Peptisation mit Säure erhaltene Sol weist in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund die feinsten Teilchen auf (Abb. 22). Größere sechseckige Plättchen sind nur vereinzelt zu beobachten. Die Hauptmenge besteht aus äußerst dünnen, unregelmäßigen Teilchen. Das faserige Material fehlt in diesem Sol.

Durch diese wenigen Beispiele sollte gezeigt werden, wie sich die Mannigfaltigkeit im Verhalten des Aluminiumhydroxyds auch elektronenmikroskopisch äußert. Das Elektronenmikroskop scheint berufen, die noch ungeklärten Probleme der Chemie und Kolloidchemie des Aluminiumhydroxyds lösen zu helfen.

Zusammenfassung

1. Es wird über elektronenmikroskopische Untersuchungen von Hydroxyden, die im C6-Typ kristallisieren, von Kupferhydroxyd und seiner Umwandlung in Oxyd und den dabei auftretenden Formen und von gealterten Aluminiumhydroxydpräparaten berichtet.

2. Die Primärteilchen von gelöschtem Kalk sind vorwiegend längliche Kristallplättchen von ungefähr 50—100 mμ. Durch Wässern von Oxyd hergestelltes Magnesiumhydroxyd zeigt zum großen Teil regelmäßige, sechseckige Kristallplättchen, die rund doppelt so groß sind wie die Primärteilchen beim gelöschten Kalk.

3. Beim Fällen von Metallsalzlösungen mit Lauge bilden die Hydroxyde, die im C6-Typ kristallisieren, im allgemeinen laminardisperse Niederschläge. Die Teilchengröße ist wesentlich kleiner, wenn direkt die stabile Hydroxydform entsteht wie bei Nickel, Magnesium und Mangan, als wenn die α-Form als Zwischenstufe auftritt wie bei Kobalt und Cadmium. Mangan- und Cadmiumhydroxyd neigen zur Bildung von kegel- oder doppelkegelförmigen Somatoiden.

4. Das durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit überschüssiger Lauge oder elektrolytisch nach der Methode von Lorenz hergestellte Kupferhydroxyd ist je nach den Bildungsbedingungen mehr oder weniger feinnadelig. Basische Kupfersalze mit Schichtengitter, wie das basische Bromid und das basische Nitrat, setzen sich, wenn die Kriställchen größer als ca. 1 μ sind, mit Lauge topochemisch zu parallel gelagerten Hydroxydnadeln um. Die Entwässerung von Kupferhydroxyd erfolgt umso rascher, je feiner die Hydroxydnädelchen sind; gröbere Nadeln wandeln sich auch in schwach alkalischem Milieu nicht um. Das durch Entwässern von Hydroxyd entstandene Oxyd tritt stets in Form von Somatoiden auf.

5. Einige orientierende Versuche mit sehr lange gealterten Aluminiumhydroxydproben ergaben, daß sich amorphes Gel in schwach alkalischem wie in schwach saurem Milieu in Bayerit umwandelt, der recht mannigfache Formen zeigt; besonders charakteristisch sind kegelförmige Somatoide. Sole von amorphem Hydroxyd wandeln sich in neutralem und in schwach saurem Milieu in Hydrargillit um. Dieser bildet mehr oder weniger dicke, sechsseitige Plättchen; im sauren Milieu werden die Teilchen wesentlich feiner laminardispers.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ermöglicht durch Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes.

Diskussionsbemerkungen:

G. F. Hüttig (Graz/Oesterreich). Die hier von Feitknecht angewandte Experimental-Methodik vermag uns präzise Antworten auf Fragen zu geben, um welche man sich mit anderen Mitteln jahrzehntelang meist mit nur sehr vagem Erfolg bemüht hat. So scheinen mir schon jetzt einige der Feitknechtschen Bilder dafür zu sprechen, daß man in Bezug auf die Verteilung der Teilchengrößen die Gültigkeit der Maxwellschen Funktion vermuten darf. Ich möchte insbesonders auch auf die diesbezügliche Problematik hinweisen, wie sie von K. Konopicky in seinem Vortrag auf der Internationalen Pulvermetallurgischen Tagung, Graz 1948 dargestellt wurde. Aber auch erschöpfende Auskünfte über manchen Werdegang sind zu erwarten. Ich denke hierbei vor allem an Umwandlungen wie etwa Böhmit — Bayerit — Hydrargillit.

R. Griessbach (Wolfen b. Bitterfeld). Liegen ähnliche Untersuchungen über die Größenverteilung auch vor bei Oxyden wie z. B. Al_2O_3, die durch thermische Zersetzung etwa von Sulfaten wie etwa Ammoniumalaun, Aluminiumsulfat u. dgl. gewonnen sind? Nach früheren Messungen, die sich auf elektronenmikroskopische Beobachtungen stützen, liegt die Größenordnung derartiger Teilchen etwa um eine Zehner-Potenz niedriger als bei den auf dem Fällungswege erzielten Produkten.

H. Fischer (Berlin). 1. Bei der topochemischen Umwandlung von basischen Kupfersalzen gehen die ursprünglich vorhandenen einzelnen Stäbchen in Bündel aus Stäbchen über. Kann man diesen Übergang mit einer Entladung der einzelnen Stäbchen erklären, die sich nun nicht mehr gegenseitig abstoßen und infolgedessen einander näher kommen können?

2. Sind die in der elektronenmikroskopischen Aufnahme gemachten einzelnen Stäbchen nicht mehr weiter unterteilt, so daß man sie als „einzellige" Grundelemente der Blockstruktur auffassen kann.

O. Hnevkovsky (Aachen). Wie wurden die Präparate für die elektronenmikroskopische Untersuchung hergestellt und welche Trägersubstanzen für die Präparate wurden verwendet? Die normalen Objektträger bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind ja bekanntlich sehr empfindlich gegen Alkohol und andere organische Lösungsmittel.

Noll (Leverkusen). Es ist sehr bemerkenswert, daß aus dem Rahmen der untersuchten Hydroxyde mit Schichtengitterstruktur, die morphologisch blättchenförmig ausgebildet sind, Kupferhydroxyd insofern herausfällt, als es sich nadelförmig entwickelt. Vielleicht findet diese Sonderstellung des Kupferhydroxydes eine Parallele zu Erscheinungen im Bereich der Hydrosilikate. Hier ist neuerdings bekannt geworden, daß gewisse Magnesium- oder Aluminiumhydrosilikate trotz ausgesprochener Schichtenstruktur oder doch wenigstens schichtengitterartigen Atomkonfigurationen sich morphologisch nicht blättchen-, sondern leisten-, nadel- oder faserförmig entwickeln (Halloysit, Chrysotil).

Meskat (Dormagen). 1. Uns ist bekannt, daß bei Farbstoffkristallen die Elektronenbestrahlung im Elektronenmikroskop sogar zur Umwandlung der Kristallstruktur führen kann. Im November 1948 ist im Journal of Applied Physics eine Arbeit „Transformations in Organic Pigments" von F. A. Hamm und Earl Van Norman erschienen, die sich speziell mit diesem Problem befaßt. Ich möchte daher fragen, ob nicht die von dem Vortragenden erwähnten Effekte auf ähnliche Erscheinungen zurückzuführen wären.

2. Es wurde hier mitgeteilt, daß es sich um eine Rosin-Maxwell-Verteilung handeln würde. Eine derartige Verteilung ist bekanntlich schiefsymmetrisch und das deutet darauf hin, daß eine bestimmte Richtung bevorzugt wird, während man eine Gauß- bzw. Normal-Verteilung erwarten sollte.

H. Lange (Ludwigshafen). Wir haben bei unseren Arbeiten über Aluminiumhydroxyd, die im Ammoniak-Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen Rh. durchgeführt wurden, feststellen können, daß für die Größe und Form der Al-hydroxyd-Teilchen und ihr damit in Zusammenhang stehendes Reaktionsvermögen die Fällungstemperatur sowie die unter sehr schonenden Bedingungen durchgeführte Trocknung des Niederschlages eine beträchtliche Rolle spielten.

Hielt man bei den Versuchen das Fällungs-pH, die Konzentration an Al_2O_3 sowie die Art der Lösungsgenossen während der Fällung konstant und variierte lediglich die Fällungstemperatur, so wurden mit steigender Temperatur energieärmere, stabilere Phasen durch Umkristallisation erzeugt. Dieser Vorgang ist als eine phasenbeschränkte Alterung (Alterung ohne Modifikationswechsel) anzusprechen und konnte z. B. gut an der Peptisierbarkeit des jeweils erhaltenen Al-hydroxydes verfolgt werden. Mit ansteigender Fällungstemperatur ist eine Abnahme der Peptisierbarkeit verbunden.

Andererseits treten bei der Trocknung der filtrierten und gewaschenen Gele Peptisationsvorgänge ein, die Anlaß zu Veränderungen der Teilchenform- und -Größe des Al-hydroxydes ebenfalls sein können. Auf Grund dieser Erfahrungen erscheint es nützlich, bei dem vorliegenden Problem den Einfluß der Temperatur nicht zu vernachlässigen.

H. Erbring (Köln). Ich möchte den Herrn Vortragenden fragen, ob Unterschiede in morphologischer Hinsicht auftreten, je nach der Reihenfolge des Zusammengehens der beiden Komponenten Salzlösung, alkalisches Medium. Wir wissen aus den Untersuchungen von Lottermoser bei Silberhalogenidfällungen, daß Wachstum und Struktur der Kriställchen Unterschiede aufweisen, abhängig von der im Überschuß vorhandenen Komponente im Augenblick der Fällung. Es wäre denkbar, daß ähnliche Effekte auch bei den von Herrn Feitknecht beschriebenen Fällungen auftreten könnten und ich möchte deshalb fragen, ob von ihm derartige Erscheinungen beobachtet wurden.

W. Feitknecht (Bern) zu R. Griessbach: Die Größenverteilung von durch thermische Zersetzung hergestellten Oxyden haben wir noch nicht untersucht. Wir haben nur einige Aufnahmen von Thoriumoxydsolen gemacht, die durch Peptisation von thermisch zersetztem Oxalat gewonnen wurden. Auch in diesem Fall ist der Teilchendurchmesser um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die Breite der gezeigten Hydroxydplättchen.

Zu H. Fischer: 1. Die Parallellagerung der bei der topochemischen Umsetzung entstandenen Kupferhydroxydstäbchen beruht darauf, daß ihre Bildung durch das Gitter des sich umsetzenden basischen Salzes gelenkt wird. Eine nachträgliche Parallelorientierung wurde nicht beobachtet. 2. Bei feinnadeligen Niederschlägen von Kupferhydroxyd läßt sich keine Unterteilung der Nädelchen feststellen. Es ist aber fraglich ob sie über die ganze Länge aus einem einheitlichen Gitterblock bestehen. Die großen langen Hydroxydspindeln, die z. B. bei der Umsetzung von grobkristallinem basischem Sulfat durch Umsetzung über die Lösung entstehen, erweisen sich als Parallellagerungen von kleineren dünnen Stäbchen.

Zu O. Hnevkovsky: Die Präparate für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden meistens durch Aufbringen wässeriger kolloider Lösungen oder wässeriger Suspensionen hergestellt. Bei den leichter löslichen Hydroxyden wie beim Kalzium- und Magnesiumhydroxyd wurde aus alkoholischer Suspension präpariert. Als Trägersubstanzen verwenden wir in unserem Laboratorium vor allem Nitrozellulose (hochviskös, 10 bis 11% N) gelöst in Amylazetat. Die daraus hergestellten Folien eignen sich gut zur Präparation aus Wasser, Wasser-Alkohol-Gemischen (bis 75% Alkohol), halogenierten Kohlenwasserstoffen (z. B. Äthylenchlorid, Tetrachloräthan u. a.) höheren Alkoholen (z. B. Butylalkohol). Als Foliensubstanz zur Präparation aus reinem Äthylalkohol, Azeton oder Estern wird Formvar 15—95 verwendet (Sha-

winigan Produkts Corporation, New York, N. Y.; vgl. J. App. Phys. **17**, 24 (1946). Formvar wird in Aethylenchlorid oder Dioxan gelöst, die Lösung auf Glas gegossen und nach Verdunsten des Lösungsmittels die Folie abgezogen. (Für Details vgl. auch: V. J. Schaefer u. D. Harker, J. App. Phys. **13**, 432 (1942).

Zu Noll: Die Sonderstellung des Kupferhydroxyds dürfte seine Ursache darin haben, daß zweiwertiges Kupfer die Koordinationszahl vier und ein planares Koordinationsschema bevorzugt. Wir vermuten deshalb kettenförmige Strukturelemente wie bei Kupferchlorid und -bromid. Dagegen dürfte die von Herrn Noll erwähnte Erscheinung, daß bei gewissen Hydrosilikaten trotz schichtenartigen Atomkonfigurationen nadelige oder faserige Formen auftreten ihre Parallele bei einer Reihe von basischen Salzen finden, vor allem bei den basischen Magnesiumsalzen. Neuerdings haben wir bei basischen Salzen aromatischer Säuren bei fast identischem Röntgendiagramm blätterige und faserige Ausbildung festgestellt (vgl. Exper. **5**, 154, 1949), ferner bei gewissen Kalzium-Aluminiumhydroxysalzen (Helv. **32**, 2299, 1949). Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen zeigen auch die basischen Karbonate von Zink und Kadmium dieselbe Erscheinung.

Zu Meskat: 1. Eine Zersetzung von Hydroxyden kann bei langer und intensiver Belichtung unter dem Elektronenstrahl stattfinden. Alle unsere Aufnahmen sind unter milden Bedingungen gemacht. Zersetzungen haben deshalb nicht stattgefunden, wie wir durch Herstellung von Elektronenbeugungsaufnahmen feststellen konnten. Die gezeigten Formen sind alle durch Reaktionen in der Lösung entstanden. 2. Unsere Untersuchungen sind noch zu wenig ausführlich, um daraus Schlüsse über die genaue Form der Verteilungskurven ziehen zu können. Es scheint aber, daß im Falle des Nickelhydroxyds eine Verteilung mit langsamerem Abfall auf der Seite der größeren Teilchen vorliegt. Dieses Präparat ist durch lange Alterung entstanden. K. Huber und H. Zbinden (Z. anorg. Ch. **253**, 188, 1949) haben auch beim Altern von Vanadinpentoxyd die Ausbildung einer derartigen Verteilungskurve festgestellt. Beim Kobalthydroxyd, das sich rasch durch spontane Umsetzung aus der blauen Form gebildet hatte, scheint eher eine Normalverteilung vorzuliegen. Die Form der Verteilungskurve hängt offenbar von der Bildungsweise der dispersen Produkte ab.

Zu H. Erbring: Es ist richtig, daß je nach der Reihenfolge des Zusammengebens der Komponenten morphologische Unterschiede auftreten. Sie sind besonders ausgeprägt in den Fällen wo beim Zufügen der Lauge zum Salz zuerst basisches Salz, bei umgekehrter Fällung direkt Hydroxyd entsteht. Wir haben die Erscheinung bei Kupferhydroxyd etwas näher verfolgt. Das bei der zweiten Fällungsart gebildete Hydroxyd ist wesentlich höher dispers und wandelt sich deshalb sehr rasch in Oxyd um.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur von Sinterkörpern

G. F. Hüttig und K. Torkar

Mit 15 Abbildungen

I. Fragestellung

Seit Beendigung des letzten Krieges werden die wissenschaftlichen und technischen Probleme der Pulvermetallurgie in stetig wachsendem Ausmaße vor der breiten chemischen Öffentlichkeit verhandelt[1]). Der reinen Forschung werden zahlreiche neuartige Probleme dargeboten, deren Assimilierung an den derzeitigen wissenschaftlichen Besitzstand zuweilen auch recht neuartige Methoden des Denkens und Experimentierens erfordern. Neben der Lehre von der Herstellung und den Eigenschaften der Pulver nehmen in dieser Beziehung wohl den größten Umfang die Fragen ein, welche den Vorgang des Sinterns bzw. die Eigenschaften und den Aufbau der Sinterkörper betreffen. Die Probleme der Sinterung lassen sich zwanglos in drei Gruppen ordnen:

A. Thermodynamik und allgemein die energetischen Fragen. Hier findet die Pulvermetallurgie innerhalb der Lehre von den aktiven Zuständen („Zwischenzuständen") eine wesentlich vorbereitende Arbeit[2]). Ins-

[1]) Vgl. hierüber beispielsweise die derzeit im Druck befindlichen Berichte über die drei letzten großen Tagungen: I. Internationale pulvermetallurgische Tagung in Graz, Juli 1948. — Powder Metallurgy Meeting, San Francisco, Februar 1949 — Powder Metallurgy Symposium, Bayside (New York), August 1949. — Die letzten Neuerscheinungen in der Buchliteratur sind die folgenden: C. G. Goetzel, Treatise on Powder Metallurgy, Volume I (Technology of Metal Powders and Their Products), (New York 1949). — R. Kieffer, H. Hotop, H. J. Bartels, F. Benesovsky, Sintereisen und Sinterstahl (Wien 1948). — P. Schwarzkopf, Powder Metallurgy, Its Physics and Production (New York 1947). — H. H. Hausner, Powder Metallurgy, Principles and Methods (Brooklyn, N. Y. 1947).

[2]) Vgl. beispielsweise das zusammenfassende Referat von G. F. Hüttig in dem von G. M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943) S. 318 bis 577.

besondere sind die experimentellen und systematischen Bestimmungen der Energieinhalte durch R. Fricke[3]) hervorzuheben. Auch seine Einteilung in eine Erhöhung des Energie-Inhaltes infolge Vergrößerung der Oberfläche einerseits und Verminderung der Gitterausbildung (Verspannungen, Fehler, Unordnungen etc. im Kristallgitter) andererseits, werden auf pulvermetallurgische Produkte mit nicht zu hohem Dispersitätsgrad in zweckmäßiger Weise übertragen werden können[4]).

B. Kinetik der Sinterung: Hier hat der in einer Diffusion bestehende Teilvorgang vielseitige experimentelle und theoretische Behandlungen erfahren. Von uns aus sind Beiträge zur Sinterungs-Kinetik sowohl auf dem Bayside-Kongress, wie auch auf der heurigen Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Wiesbaden gegeben worden, so daß hier nur auf diese Berichte verwiesen werden muß.

C. Die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur der Sinterkörper.: Diese Fragestellung ordnet sich in eines der Hauptgebiete der klassischen Kolloidchemie ein, nämlich eben in dasjenige, welches sich mit der Struktur (dem inneren Aufbau) und den zugehörigen Eigenschaften disperser Systeme beschäftigt. Es soll hier vor allem auf die neueren Arbeiten von E. Manegold[5]), R. Straubel[6]) und vielen anderen hingewiesen werden.

Die vorliegende Abhandlung soll sich nur mit dem letztgenannten Problem der Strukturabhängigkeit der Eigenschaften beschäftigen. Die Fragestellung läßt sich nun folgendermaßen präzisieren und in folgende 3 Fragen zusammenfassen:

1. Innerhalb welcher Grenzen kann bei Pulvern bzw. Sinterkörpern eine bestimmte Eigenschaft variiert werden?

2. Wenn irgend einer Eigenschaft ein bestimmter Wert zukommt, inwieweit werden die Grenzen, in welchen dann noch die Veränderlichkeit irgend einer anderen Eigenschaft erhalten bleibt, eingeengt?

3. Wenn ein Pulver oder Sinterkörper von bestimmter Raumerfüllung gegeben ist, welche und wie viele Eigenschaftswerte müssen bekannt sein, damit alle anderen Eigenschaftswerte a priori festgelegt sind?

Vom Standpunkte der allgemeinen Chemie läßt sich eine solche Fragestellung als eine Erweiterung des Boyleschen Stoffgesetzes darstellen[7]). Dieses Gesetz besagt, daß viel weniger Stoffe wirklich existieren als denkbar wären und daß es niemals gelingt, Stoffe mit einer frei gewählten Kombination von Eigenschaften herzustellen; es genügen vielmehr einige wenige Eigenschaften (theoretisch nur eine), um die Identität eines Stoffes (d. h. die unendliche Anzahl aller übrigen Eigenschaften) eindeutig festzulegen. — Die Übertragung dieses Gesetzes auf Sinter-Stoffe bedeutet, daß einem bestimmten Stoff nicht eine von der Natur festgelegte Dichte (diejenige des Einkristalls) zukommt, sondern daß der gleiche Stoff in sehr verschiedenen Graden der Raumerfüllung vorliegen kann. Es erscheint hier also eine der reinen Chemie unbekannte Variable wie sie aber etwa als Konzentration von Lösungen dem Physikochemiker sehr geläufig ist. Allerdings besteht auch gegenüber dem Konzentrationsbegriff der Lösungen insofern ein grundlegender Unterschied, indem für eine echte Lösung bestimmter Konzentration auch bereits alle anderen Eigenschaften im Sinne des genannten Boyleschen Gesetzes festgelegt sind, während bei den Sinterstoffen des gleichen Raumerfüllungsgrades infolge Verschiedenheit in der Größe, Form und gegenseitigen geometrischen Lage der Einzelteilchen sehr verschiedene Eigenschaftskombinationen beobachtet werden können.

II. Die Eigenschaften

Eine so allgemein gehaltene Problemstellung erfordert auch eine Registrierung und Systematik der in Betracht kommenden Eigenschaften. Das zitierte Stoffgesetz betrifft nur die spezifischen Eigenschaften, d. h., daß die Eigenschaftswerte so definiert sind, daß sie von der willkürlichen äußeren Begrenzung (Form, Anordnung der

[3]) R. Fricke, Zusammenfassende Literaturübersicht im Handbuch der Katalyse, Band IV (Wien 1943) S. 1 ff.

[4]) Eine programmatische Behandlung von thermodynamischen Problemen von Pulvern und Sinterkörpern ist in dem Vortrag von G. F. Hüttig und W. E. Kingston, Powder Metallurgy Symposium, Bayside (New York 1949) gegeben. Vgl. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 295 (1941).

[5]) E. Manegold, zahlreiche in Reihen geordnete Abhandlungen in der Kolloid-Z., erschienen in den Jahren vor und während des letzten Krieges.

[6]) R. Straubel, Kolloid-Z. **106**, 81 (1944).

[7]) Die Aufstellung des von Wi. Ostwald als „Stoffgesetz" bezeichneten Sachverhaltes durch R. Boyle bezeichnet den Beginn des Zeitalters der modernen Chemie. Eine ausführlichere Erläuterung ist gegeben bei G. F. Hüttig, „Anorganische Chemie" (Heidelberg 1948) S. 11.

Teile) unabhängig sind; Beispiele hierfür sind die spezifischen Gewichte, Wärmen, elektrischen Leitfähigkeiten, Zerreißfestigkeit, magnetische Sättigung etc.

Eine völlig andere Kategorie von Eigenschaften sind diejenigen, bei welchen auch die Formengebung mitbestimmend ist. So hat eine zwischen zwei Elektroden eingespannte Kupferkugel eine ganz andere elektrische Leitfähigkeit, wie wenn beispielsweise die gleiche Kupfermenge sich als Würfel in der Anordnung befindet. Die von der willkürlichen Form mitbedingten Eigenschaften und deren Gesetzmäßigkeiten sind ureigenstes Gebiet der Physik. In dem Gesamtverhalten kommt den spezifischen Eigenschaften nur der Charakter eines konstanten Materialfaktors zu, wohingegen den anderen Faktoren Werte mit weitgehenden Variationsmöglichkeiten entsprechen. Denn da jede im Raume denkbare Form prinzipiell auch realisierbar ist, unterliegt der Formfaktor nicht jenen Beschränkungen des Stoffgesetzes, wie sie für den Materialfaktor gelten. Bei den Pulvern bzw. den aus ihnen hergestellten Sinterkörpern (und allgemein bei den dispersen Systemen, welche sich aus einer einzigen Atom- oder Molekülart aufbauen) handelt es sich bereits um Gebilde, die mehr Freiheiten (dieser Ausdruck kann hier durchaus im Sinne der Gibbsschen Phasenregel gebraucht werden) besitzen, als von dem Stoffgesetz bzw. der klassischen chemischen Konstitutionslehre zugelassen werden. Auf diesen größeren Möglichkeiten des Realisierbaren gründet sich ein guter Teil der Überlegenheiten, welche die pulvermetallurgischen Erzeugnisse gegegenüber den aus dem Guß entstandenen kompakten Körpern haben.

Wenn auch die Gegensätzlichkeit von spezifischen Eigenschaften einerseits und den durch die Form bedingten Eigenschaften andererseits so klar und eindeutig gegeneinander abgegrenzt ist, wie etwa die Gegensätzlichkeit zwischen Qualität und Quantität, so wird doch diese Gegensätzlichkeit umsomehr verschwinden, je feiner dispers das betrachtete System ist. Ein aus wenigen Atomen aufgebautes Gebilde hat auf alle Fälle andere spezifische Eigenschaften als ein großes Aggregat und auch die geometrische Anordnung der Atome (eben die „Form") wird diese spezifischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Wenn auch die Abhängigkeit der spezifischen Eigenschaften von der Form umso geringer wird, je größer die betrachteten Aggregate sind, so ist es theoretisch doch nicht möglich, eine Grenze anzugeben, oberhalb welcher eine solche funktionelle Bedingtheit der spezifischen Eigenschaften von der Form nicht mehr besteht. Streng genommen sind die als spezifischen Eigenschaften aufscheinenden Werte immer abhängig von Größe und Form des Aggregates. Praktisch wird dieser Umstand fast immer dort vernachlässigbar sein, wo es sich um Dimensionen etwa oberhalb 10^{-5} cm handelt. Unterhalb dieser Dimensionen wird es aber kaum mehr zulässig sein, etwa auch nur die gleichen „spezifischen Oberflächenspannungen" wie sie den größeren Aggregaten zukommen, anzunehmen.

Die hier vor allem in Betracht kommenden Eigenschaften sind: Spezifisches Gewicht, Spezifische Wärme, Elektrische Leitfähigkeit, Wärme-Leitfähigkeit, Elastizität-Modul (Schallgeschwindigkeit), Zerreißfestigkeit, Magnetische Remanenz, Magnetische Sättigung, Härte.

Auch hier erkennt man, wie notwendig und fruchtbar eine weitgehende Systematisierung der Eigenschaften wäre, eine Frage, die hier nur angeschnitten werden soll, aber nicht weiter behandelt werden kann.

III. Gemeinsames Maß für alle Eigenschaften

1. Für die vorliegenden Zwecke möchten wir einige formale Vereinbarungen treffen: Die „spezifischen" Eigenschaften sollen stets so definiert werden, daß sie durch einen positiven Zahlenwert zum Ausdruck kommen und für den leeren Raum dieser Wert den Betrag = Null annimmt. Dieser Forderung entsprechen beispielsweise die Definitionen der Dichte (= D), der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (= L), der Schallgeschwindigkeit (= S), der Zerreißfestigkeit pro cm^2 (= Z), auch spezifische Wärme, Härte usw. Nicht entspricht beispielsweise dieser Definitionsforderung die Angabe der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit als spezifischer elektrischer Widerstand oder die Dielektrizitätskonstante oder die magnetische Permeabilität. Hier müssen entsprechend abgeänderte, aber den gleichen Sachverhalt erfassende Eigenschaftsdefinitionen verwendet werden, so z. B. statt des Widerstandes sein reziproker Wert, also die Leitfähigkeit. Wir werden sehen, daß sich auf dieser Grundlage die Eigenschaften in bestimmte Typen ordnen werden. Schließlich wird man die spezifischen Eigenschaften statt auf 1 g oder 1 cm^3 stets auf Körper von der gleichen Anzahl Atome, also auf 1 Gramm-Atom oder 1 Mol beziehen.

2. Für die Lehre von den idealen Gasen war es ein großer Vorteil, daß ihre markantesten Gesetze (wie z. B. das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz) sich als allgemein gültig, also als unabhängig von ihrem individuellen chemischen Charakter erwiesen haben. Die Erhaltung einer solchen Allgemeingültigkeit gelang für die Übertragung auf reale Gase so, daß man Druck, Temperatur und Volumen in Bruchteilen der für den kritischen Zustand gültigen Werte in Rechnung setzte. Zwei verschiedene Gase, von denen sich jedes für sich unter solchen äußeren Umständen befindet, daß ihnen in der eben beschriebenen Zählung für Druck, Temperatur und Volumen die gleichen Zahlenwerte zukommen, bezeichnet man als in übereinstimmenden Zuständen befindlich. („Theorem der übereinstimmenden Zustände" „gemeinsame Zustandsgleichung"[8]). Jedes Gas ist also durch einige wenige, meist wohlbekannte individuelle Fundamental-Konstanten charakterisiert, die in die für alle Gase gleiche Zustandsgleichung eingesetzt, das Verhalten richtig wiedergeben.

Für die Theorie und Praxis der Sinterkörper wäre es nun eine immense Vereinfachung, wenn auch hier eine Betrachtungsweise in übereinstimmenden Zuständen zutreffend wäre. Bei Kenntnis des Sinterungsverlaufes eines Stoffes wäre es dann möglich, bei Kenntnis einer (z. B. des Schmelzpunktes) oder einiger weniger Fundamentalkonstanten der anderen Stoffe auch für deren Sinterungsverlauf eindeutige Aussagen zu machen.

Um die Eigenschaftswerte auf eine Zählung zu bringen, welche in einer zahlenmäßig vergleichbaren Weise die verschiedenen Eigenschaften des aus dem gleichen wie auch aus verschiedenen Stoffen aufgebauten Sinterkörpern anzugeben gestatten, wollen wir den Begriff der übereinstimmenden Eigenschaftswerte ($=\beta$) einführen. Die Grundlage hierfür sollen die spezifischen Eigenschaften in einer solchen Definition sein, wie sie im Abschnitt II umschrieben sind. Wenn in diesem Sinne irgend eine spezifische Eigenschaft des kompakten Stoffes $= Y$ ist und wenn die gleiche spezifische Eigenschaft irgend eines seiner Sinterkörper oder Pulver $= Y'$ ist, so soll der Quotient $Y'/Y = \beta$ gesetzt werden. Wollen wir die Eigenschaft auf welche sich der β-Wert bezieht, besonders hervorheben, so fügen wir den entsprechenden Index hinzu, also beispielsweise $L'/L = \beta_L$ oder $Z'/Z = \beta_Z$ oder $D'/D = \beta_D$ etc. Im Besonderen wollen wir den Quotienten β_D als den „Raumerfüllungsgrad" ansprechen und im folgenden der Kürze halber mit x bezeichnen. Er wird für den leeren Raum — wie alle β-Werte — den Wert = Null und für den kompakten Stoff den Wert = 1 annehmen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß eine Zählung nach übereinstimmenden Temperaturen für feste Stoffe mit Tammann schon lange üblich ist. Diese Zählung ist bekanntlich dadurch definiert, daß die Temperaturen in Bruchteilen der absoluten Schmelz-Temperatur gezählt werden. Es ist also die für feste Stoffe übereinstimmende Temperatur $= \alpha =$ beobachtete Temperatur in absoluter Zählung ($= T^0K$) dividiert durch die Schmelz-Temperatur in absoluter Zählung ($= T_s{}^0K$). Diese Begriffs-Bildung hat sich bereits bei der theoretischen Ordnung eines sehr großen experimentellen Materials immer wieder gut bewährt. Auf gelegentliche Abänderungsvorschläge — wie z. B. diejenige von Kingston[9]), derzufolge es sinnvoller wäre, an Stelle der Schmelz-Temperatur die Siede-Temperatur als Bezugsgröße zu wählen — sei hingewiesen. Der tiefere naturwissenschaftliche Sinn der Tammann-schen Definition ist wohl der, daß zwei bei übereinstimmender Temperatur betrachtete (also durch den gleichen α-Wert gekennzeichnete) Stoffe wenigstens näherungsweise den gleichen prozentualen Anteil von in Selbstdiffusion begriffenen Gitterbausteinen haben. Nun ist tatsächlich zu erwarten, daß die chemische Reaktivität und also auch die Sinterungstendenz symbat dem in Selbstdiffusion befindlichen Anteil geht. Die Tammannsche α-Zählung der Temperatur erfaßt allerdings den in Selbstdiffusion befindlichen Anteil nur dann wirklich vollständig richtig, wenn unter anderen Voraussetzungen auch die erfüllt ist, daß der bei der Schmelz-Temperatur in Selbstdiffusion begriffene Anteil bei allen miteinander verglichenen Stoffen der gleiche ist. Bezüglich von Untersuchungen, welche in dieser Richtung gehen, sei auf die Arbeiten von Lichtenecker[10]) hingewiesen.

[8]) Vgl. J. Eggert und L. Hock, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1941) S. 301.

[9]) W. E. Kingston, Vortrag auf der I. Internationalen Pulvermetallurgischen Tagung in Graz, Juli 1948.

[10]) K. Lichtenecker, Z. Elektrochem. **48**, 669 (1942); **49**, 174 (1943).

3. Einschränkungen: Wenn die Forschung sich bemüht, in einem weiten, komplizierten Gebiet durchgängige Gesetze aufzustellen, so wird sie zunächst die Betrachtungen auf die einfacheren und übersichtlicheren Fälle beschränken müssen.

Wir wollen daher in den nachfolgenden Abschnitten nur Sinterkörper (einschließlich Pulver und nicht vorerhitzte Preßlinge) in Betracht ziehen, welche aus einer einzigen Atomart (allenfalls einer einzigen Molekülart) aufgebaut sind. Wir wollen uns ferner auch auf die Betrachtung solcher Systeme beschränken, bei welchen praktisch alle Atome, welche an dem Zustandekommen der beobachteten Eigenschaften Anteil haben, untereinander in dem gleichen Zustand vorhanden sind und zwar in dem Zustand der Innen-Atome eines stabilen, also durch ein Minimum an freier Energie gekennzeichneten Einkristalls. Es sollen sich also die Atome im Pulver an der Eigenschaftsausbildung mit gleichen Beträgen wie im kompakten Körper beteiligen. Demnach werden also zu feindisperse Systeme, an deren Aufbau die Oberflächen-Atome bereits merklichen Anteil haben, im nachfolgenden nicht behandelt werden; diese Einschränkung ist auch deshalb nötig, weil sich hier auch die Innen-Atome in anderen Zuständen, als den hier vereinbarten vorfinden können. Aus dem gleichen Grunde scheiden auch Stoffe mit Verspannungen oder allgemein Stoffe mit aktiven Zuständen aus. Dementsprechend werden auch die Eigenschaften, welche ausschließlich oder doch bevorzugt auf die in einem „anomalen" Zustand befindlichen Atome ansprechen, hier unberücksichtigt bleiben; dies sind vor allem die das chemische Reaktionsvermögen (einschließlich der Korrodierbarkeit) die katalytischen und adsorptiven Fähigkeiten, sowie die Koerzitivkraft bestimmenden Eigenschaftswerte.

Schließlich sollen nur Systeme in Betracht gezogen werden, bei denen räumlich eine periodische Widerkehr der Zustände zumindest wahrscheinlich ist, also die Forderung nach durchschnittlicher Homogenität erfüllt ist. Es sollen also beispielsweise Sinterkörper unberücksichtigt bleiben, bei denen die Raumerfüllung in einer oder mehreren Richtungen stetig zu- oder abnimmt.

IV. Darstellung **aller** Eigenschaften in einem **gemeinsamen** x/β-Diagramm

Um die Verhältnisse graphisch wiedergeben zu können, sollen die entsprechenden

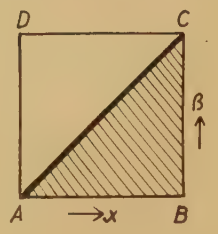


Abb. 1a

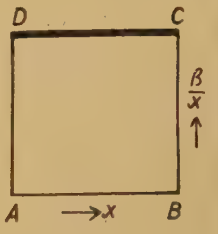


Abb. 1b

Wertepaare in ein Diagramm eingetragen werden. Auf der Abszisse sei der Raumerfüllungsgrad $x = \beta_D = D'/D$ aufgetragen (also eine Größe, die der Konzentration proportional ist) und auf der Ordinate die dazugehörigen β-Werte, wie sie vorhin definiert wurden (siehe Abb. 1a).

Betrachten wir zunächst z. B. die spezifischen Wärmen, so ist leicht einzusehen, daß alle Punkte auf der Diagonale AC zu liegen kommen müssen. In diesem Falle ergibt sich somit eine eindeutige Antwort, man erhält als „Eigenschaftskurve" eine Gerade. Analoge Verhältnisse werden auch bei der Dielektrizitätskonstanten und ähnlichem sein.

Nimmt man aber z. B. die elektrische Leitfähigkeit als entsprechende Eigenschaft, so läßt sich vorderhand nur voraussagen, daß sich die Werte in der Fläche ABC (= Eigenschaftsfeld) abbilden müssen (Vieldeutigkeit). Es läßt sich ferner a priori sagen, daß die Werte für die elektrische Leitfähigkeit und etwa die Zerreißfestigkeit sich gegenseitig ziemlich weitgehend festlegen, indem für β_L = Null auch β_Z = Null sein muß und daß bei Sinterkörpern, wo β_Z mit seinem Maximum auftritt, dieses gleich sein muß dem β_L; umgekehrt können aber zu einem maximalen β_L alle möglichen Werte für β_Z (einschließlich β_Z = Null) zugeordnet sein: Die Brücken zwischen den Teilchen, welche die Zerreißfestigkeit bedingen, müssen auch Leiter der Elektrizität sein. Umgekehrt kann es aber für die elektrische Leitfähigkeit Brücken geben, ohne daß in allen Querschnitten ein Zusammenhalt durch Kohäsionskräfte gegeben wäre.

An Stelle des bisher betrachteten x/β Diagrammes ist es möglich, auch ein Diagramm zu wählen (Abb. 1b), bei welchem ebenso wie vorhin als Abszisse die x-Werte, hingegen als Ordinate die Quotienten β/x aufgetragen werden. Das Eigenschaftsfeld ABC der Abb. 1a ist nunmehr hier durch das Feld ABCD des ganzen Quadrates ab-

gebildet, die möglichen Maximalwerte liegen auf der zur Abszisse parallel liegenden Geraden CD. Wenn wir im nachfolgenden von einer solchen Darstellung noch keinen Gebrauch machen, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß man in der Länge der Ordinate ein Maß dafür hat, mit welchem Bruchteil seiner maximalen Leistungsfähigkeit das einzelne Atom im Durchschnitt am Zustandekommen der betreffenden Eigenschaft beteiligt ist.

Die eingangs aufgestellten drei Fragen lassen sich nun in der vorliegenden Darstellungsform in folgender Weise ausdrücken:

1. Welche sind für jede in Betracht kommende Eigenschaft die Begrenzungslinien ihres Eigenschaftsfeldes?

2. Wie liegen die neuen (und natürlich engeren) Grenzen, wenn man für irgend eine (oder mehrere) andere Eigenschaft(en) bestimmte Werte festlegt?

3. Durch wieviel freigewählte Eigenschaftswerte schrumpfen die Eigenschaftsfelder aller anderen Eigenschaften auf eindimensionale Kurven zusammen?

Die Lösung dieser Fragen ist zum Teil trivial, zum größeren Teil (namentlich bei richtungsbedingten Eigenschaften) sehr schwierig und noch kaum in Angriff genommen. Eine systematische Behandlung dieser geometrischen Problemgruppe würde der Pulvermetallurgie eine Kritik über das Erreichbare und dessen Grenzen geben.

Dort wo Eigenschaftswerte zur Beobachtung gelangen sollten, welche außerhalb des hier definierten Eigenschaftsfeldes zu liegen kommen, ist dies ein eindeutiger Hinweis, daß an dem Zustandekommen der Eigenschaft auch „aktivierte" Atome oder überhaupt Fremd-Atome beteiligt sind. An Hand eines recht ausgedehnten und vielseitigen Beobachtungsmaterials haben wir allerdings die Feststellung gemacht, daß für die den Pulvermetallurgen normalerweise interessierenden Eigenschaften die beobachteten Werte immer innerhalb des theoretisch aufgestellten Eigenschaftsfeldes zu liegen kommen. Darüberhinaus muß festgestellt werden, daß sich diese Werte in gesetzmäßiger Weise innerhalb viel schmalerer Grenzen bewegen. Dies hängt wohl vor allem damit zusammen, daß die Beschaffenheit der zur Herstellung von Sinterkörpern verwendeten Pulver nur eine sehr einseitige Auswahl gegenüber allen denkbaren Pulverformen darstellt. Über solche empirisch festgelegte Beobachtungen und über deren Erklärungen berichten die folgenden Abschnitte.

V. Spezielle Verhältnisse bei Pulvern, die aus untereinander gleichgroßen Kugeln bestehen

Es soll hier der Versuch gemacht werden, für den Fall der elektrischen Leitfähigkeit das vorhin definierte Eigenschaftsfeld im x/β-Diagramm unter vereinfachenden Annahmen abzugrenzen. Vorerst wollen wir nur die Verhältnisse betrachten, wie sie bei Pulvern, die nicht gepreßt und nicht gesintert worden sind, auftreten. Der x-Wert, also die Raumerfüllung bzw. die Packungsdichte wird hier von vielen verschiedenen Faktoren abhängen, wie z. B. von der geometrischen Form der Pulverteilchen und ihrer Einheitlichkeit, von der Beschaffenheit der Oberfläche usw. In diesem Zusammenhang sei auf die Betrachtungen von Karl A. G. Meyer[11]) und die dort angeführten Literaturzitate hingewiesen. Karl A. G. Meyer weist nach, daß unter der Annahme kugelförmiger Teilchen die Raumerfüllung sich erst dann als unabhängig von der Größe der Teilchen erweist, wenn sich die Radien der Teilchen zu den Abmessungen des Behälters, in welchem sich das Pulver befindet, wie 1:1000 verhalten.

Ein näheres Festlegen auf die x-Werte bei Pulvern erübrigt sich in diesem Falle dadurch, daß die ungepreßten und ungesinterten Pulver, wenn man sie mehr oder weniger als Kugeln betrachtet, theoretisch nur punktförmige Berührungsstellen aufweisen können und daher die Leitfähigkeit und damit den β-Wert $= 0$ haben. Obwohl in Wirklichkeit eine gewisse minimale Leitfähigkeit vorhanden sein wird, wird sie doch normalerweise so klein sein, daß die β-Werte praktisch auf die Gerade AB zu liegen kommen. Pulver bilden sich also im x-β-Diagramm auf der Geraden AB ab und zwar wird der Wert von $x = 0{,}74$, der der dichtesten Kugelpackung entspricht, nicht überschritten werden.

Wir kommen nunmehr zu dem eigentlich interessierenden Fall, nämlich zu den Preßlingen. Bevor wir mit der Ableitung des Eigenschaftsfeldes beginnen, müssen wir einige einschränkende Vereinbarungen treffen, da sonst eine rechnerische Erfassung nicht möglich wäre. Wir gehen bei der Ableitung also davon aus, daß 1. die Pulverteilchen im Ausgangszustande untereinander gleich große Kugeln seien, deren Radien klein sind gegen die Abmessungen des

[11]) Karl A. G. Meyer, Kolloid-Z. **106**, 209, 212 und 214 (1944).

Preßlings und 2. die elektrische Leitfähigkeit proportional der gegenseitigen Berührungsfläche der einzelnen Teilchen sei. Es wird also dabei bewußt der Widerstand der Teilchen selbst nicht berücksichtigt, durch welche Vereinfachung die Werte aber erst bei sehr hohen Raumerfüllungsgraden beeinflußt werden könnten, denn solange die Berührungsflächen klein sind im Verhältnis zum Durchmesser der Teilchen, wird der Widerstand vorwiegend von der Größe der Berührungsflächen abhängen. In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchungen von H. H. Hausner[12]) hingewiesen, der die Sinterkörper als ein elektrisches Leitungsnetz auffaßt, dessen Gesamtwiderstand sich aus den Einzelwiderständen der Partikeln und den Kontakten zwischen den Partikeln zusammensetzt.

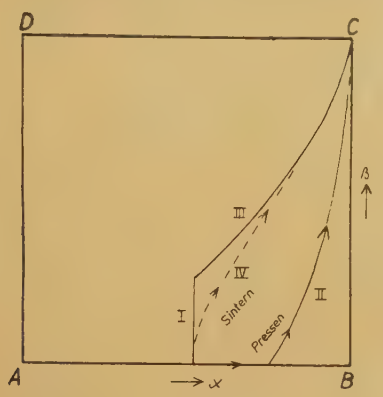
Nehmen wir unter den oben gemachten Voraussetzungen also an, daß ein Pulver mindestens so stark gepreßt wurde, daß dadurch ein mechanischer Zusammenhalt gegeben ist, daß wir also einen Preßling vor uns haben, so muß diesem Preßling dann mindestens eine Packungsdichte zukommen, die der lockersten kubischen (NaCl-Typ) entspricht, d. h. der Preßling muß mindestens eine Raumerfüllung von 0,524 aufweisen. Wir nehmen an, daß die kugelförmigen Teilchen dabei nicht deformiert wurden, daß sie sich also noch punktförmig berühren, so daß diesem Preßling ein Wert $\beta = 0$ zukommt. Damit wäre die linke Grenze des Eigenschaftsfeldes gefunden. (Abb. 2, Kurve I).

Wie kann nun in diesem vereinfachten Bild der Vorgang des Pressens dargestellt werden? Wir stellen uns vor, daß dabei zunächst der Übergang zu einer dichteren Kugelpackung erzwungen wird, welchem Vorgang bei dem Wert $x = 0{,}74$ (kubisch dichteste Kugelpackung) ein Ende gesetzt ist. Bei Erhöhung des Preßdruckes und entsprechender Plastizität des Pulvers kann eine weitere Verdichtung nur durch Verformung (Abplattung) der einzelnen Teilchen erreicht werden. Rechnerisch wurde dies so erfaßt, daß von den Kugeln je 12 Kugelkalotten (Koordinationszahl: 12!) abgezogen und von dem Restkörper der Raumerfüllungsgrad errechnet wurde. Die Grundflächen dieser Kugelkalotten wurden proportional der Leitfähigkeit gesetzt. Die Kurve II in Abb. 2 gibt diesen Vorgang wieder. Nicht gesinterte, sondern nur gepreßte Pulver müssen sich also auf der Geraden AB zwischen den Werten $x = 0{,}52$ und 0,74 oder auf der Kurve II abbilden und zwar müssen die Werte umso weiter rechts (also umso höher) liegen, je duktiler das Pulver ist.

Zum Schluß soll versucht werden, auch den Vorgang des Sinterns schematisch in dieses Bild einzuordnen. Grob gesehen lassen sich hier 2 Vorgänge unterscheiden, die gesondert in vereinfachter Weise in Rechnung gesetzt werden sollen. Der erste Vorgang ist die Ausbildung bzw. Verbreiterung der Brücken zwischen den einzelnen Teilchen, wie sie bei mittleren Temperaturen nach dem Sauerwaldschen Mechanismus durch Oberflächen-Selbstdiffusion entstehen. Dabei wird eine Erhöhung der Leitfähigkeit auftreten, ohne daß sich die Raumerfüllung dadurch wesentlich ändert. Man kann sich den Vorgang auch so vorstellen, daß die zwischen den einzelnen Teilchen befindlichen Poren das Bestreben haben, sich abzurunden. Das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Raumerfüllung wird somit dann erreicht sein, wenn diese Poren kugelförmig geworden sind. Die Rechnung ergibt dabei für $x = 0{,}524$ einen maximalen β-Wert von 0,263. Ein höherer β-Wert ist bei kugelförmigen Teilchen nicht denkbar.

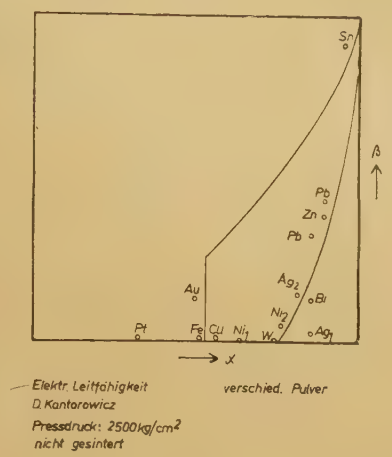
Beim Sintern bei höherer Temperatur tritt aber auch — in Überlagerung mit dem 1. Mechanismus — der Vorgang des Schwindens des Preßlings auf, den wir uns in diesem Schema so vorstellen wollen, daß nunmehr die kugelförmigen Poren das Bestreben haben, sich zu verkleinern und schließlich verschwinden. Die Berechnung ergibt für diesen Vorgang die Kurve III in Abb. 2, welche also den maximalen β-Werten für die jeweiligen Raumerfüllungen entspricht. Durch die Kurven I, II, III wäre somit das Eigenschaftsfeld der elektrischen Leitfähigkeit abgegrenzt. Dazu ist zu bemerken, daß, wie schon erwähnt, die beiden Vorgänge beim Sintern sich überlagern, so daß also in Wahrheit erst eine Überlagerung der Kurven I und III die Vorgänge richtig wiedergeben kann. Es wird zuerst der erste und bei höheren Temperaturen der zweite Vorgang überwiegen, so daß als Resultierende etwa die Kurve IV in Abb. 2 entsteht. Diese Kurve oder eine dazu parallele (je nach dem Ausgangspunkt = x-Wert des Preßlings) müßte das Verhalten beim Sintern wiedergeben.

[12]) H. H. Hausner, Vortrag IPT Graz 1948, dzt. im Druck, vgl. [1]).



Eigenschaftsfeld der elektr. Leitfähigkeit

Abb. 2



Elektr. Leitfähigkeit verschied. Pulver
O. Kantorowicz
Pressdruck: 2500 kg/cm²
nicht gesintert

Abb. 3

VI. Versuchsergebnisse und Diskussion

Obwohl das im vorigen Kapitel abgeleitete Eigenschaftsfeld streng genommen nur für untereinander gleich große Kugelteilchen gilt, ist leicht zu zeigen, daß sich die Verhältnisse nicht wesentlich ändern, wenn zu anderen regelmäßigen Teilchen (z. B. Rotationsellipsoide) übergegangen wird. Anders werden die Verhältnisse erst dann, wenn schwammartige, verfilzte oder stark dendritische Pulver verwendet werden. Hier kann natürlich das Eigenschaftsfeld nicht mehr stimmen. Weiters ist bei der Überprüfung des Feldes zu sagen, daß der β-Wert natürlich auch von dem betreffenden Eigenschaftswert des kompakten Materials abhängt. Da z. B. die elektrische Leitfähigkeit sehr von der Reinheit des Materials bestimmt wird, ist es nicht immer möglich, fremde Versuchsergebnisse exakt auszuwerten, denn oft sind entweder die Reinheit des verwendeten Pulvers oder der dieser Reinheit entsprechende Eigenschaftswert des kompakten Materials nicht angegeben. Dies gilt insbesondere auch für die Auswertungen von Zerreißfestigkeiten.

Andererseits ist einzusehen, daß das Eigenschaftsfeld nicht nur für die elektrische Leitfähigkeit, für die es abgeleitet wurde, sondern darüber hinaus auch für jene Eigenschaften Gültigkeit besitzt, die von Brükkenbildungen maßgeblich bestimmt werden. Es ist also nicht überraschend und wird im Weiteren mit Beispielen belegt werden, daß auch die spez. Zerreiß- und Zugfestigkeiten, der Elastizitätsmodul und die Remanenz sich in dieses Bild einfügen, während Eigenschaften, wie z. B. die Brinellhärte oft vollkommen andere Verhältnisse zeigen.

Inwieweit unsere im vorigen Kapitel gemachte Ableitung mit der Praxis übereinstimmt, soll nun in einigen Bildern gezeigt werden. Beginnen wir mit dem reinen Preßvorgang, so geben die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von O. Kantorowicz[13]) die Verhältnisse wieder (Abb. 3). Praktisch aus der Reihe fallen dort die Werte für Platin (Platin-Moor) und Gold (Sammetgold), während sich die anderen Pulver im großen und ganzen dem früher Gesagten anschließen. Sie liegen also auf der Geraden AB zwischen 0,52 und 0,74 bzw. auf Kurve II. Die weichen und duktilen Pulver (Ag, Pb, Zn, Sn und Ni geglüht) liegen deutlich weiter rechts und auf Kurve II. Im nächsten Bild (Abb. 4) sieht man nach Messungen von W. Trzebiatowski[14]) den Einfluß des Heißpressens, wodurch die Pulver besonders duktil werden, also auf den oberen Ast der Kurve II zu liegen kommen. Werden Preßlinge mit verschieden hohen Drucken gepreßt, aber alle bei gleicher Temperatur gesintert, so liegen ihre Eigenschaftswerte normalerweise nicht mehr auf der Kurve II, sondern parallel dazu. Dies ist besonders gut bei den Messungen der Zugfestigkeit von Eisen-Preßlingen von W. Eilander und R. Schwalbe[15]) (Abb. 5) zu sehen. Dieses Verhalten, daß also Punkte verschiedener Preßdrucke aber gleicher Sintertemperaturen auf eine Kurve parallel zu Kurve II zu liegen kommen (im Folgenden immer gestrichelt gezeichnet) wird auch in den nächsten Bildern deutlich zu sehen sein.

[13]) O. Kantorowicz, Ann. Phys. **12**, 1 (1932).
[14]) W. Trzebiatowski, Z. phys. Chem. A **169**, 91 (1934).
[15]) W. Eilander und R. Schwalbe, Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 267 (1939).

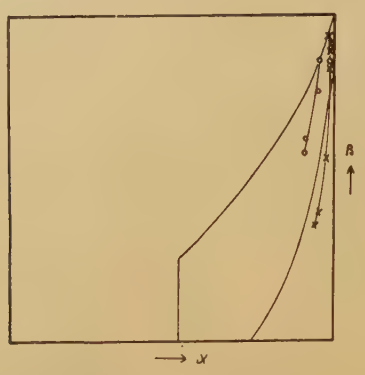


Abb. 4

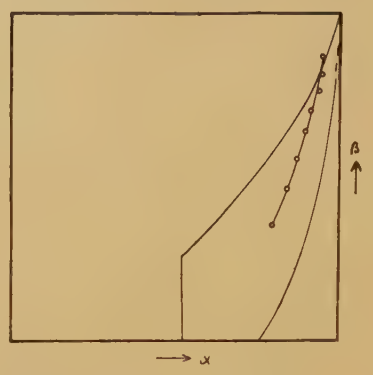


Abb. 5

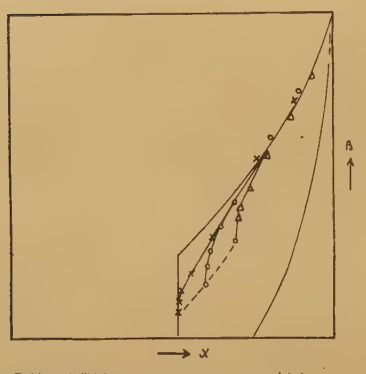


Abb. 6

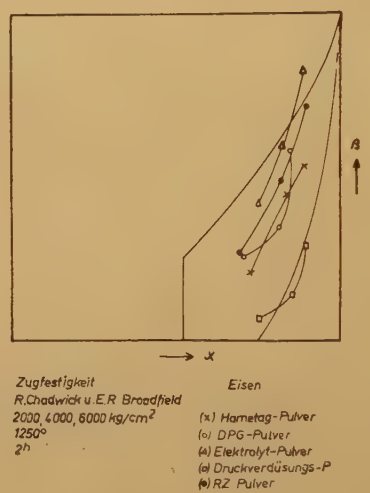
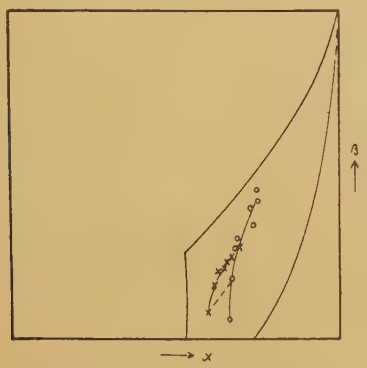


Abb. 7

Ein besonders charakteristisches Bild über die Abhängigkeit von Preßdruck und Sintertemperatur geben die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von G. Grube und H. Schlecht[16]) an Karbonyl-Nickel-Pulver (Abb. 6). Außer der schon erwähnten Parallelität zu Kurve II sieht man hier den Verlauf einer Sinterung sehr gut wiedergegeben. Die Punkte der Eigenschaftswerte bei verschieden hohen Sintertemperaturen fallen mit der im vorigen Kapitel abgeleiteten Kurve IV praktisch zusammen. Diese schon oft zitierten Messungen stellen wohl deshalb den Idealfall dar, weil es sich hier tatsächlich um rein kugelförmige Teilchen handelt. Wie stark der Einfluß der Teilchenform auf das Verhalten der Pulver ist, zeigt das nächste Bild (Abb. 7), nach Messungen von R. Chadwick und E. R. Broadfield[17]) über Zugfestigkeiten bei Eisen-Preßlingen bei verschiedenen Preßdrucken. Man sieht, daß das Druckverdüsungspulver (kugelförmig!) sich am besten der schematischen Kurve II anschließt, während alle anderen Pulver Kurven geben, die dazu wohl parallel, aber höher liegen. Am höchsten, weil am meisten von der Kugelform abweichend, liegt das Elektrolytpulver. Dieser Einfluß der Pulverform macht sich natürlich bei allen anderen Messungen ebenso bemerkbar, so daß der Idealfall, wie er in Abb. 6 zu Tage tritt, nur selten erreicht wird. Wohl aber zeigen fast alle Messungen denselben typischen Kurvenverlauf. Vergleiche dazu die Ergebnisse von F. Sauerwald und St.

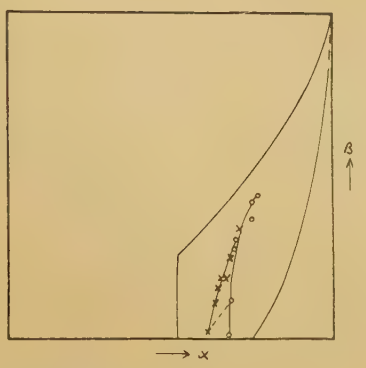
[16]) G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).

[17]) R. Chadwick u. E. R. Broadfield, zitiert bei: Kieffer-Hotop, Sintereisen-Sinterstahl (Wien 1948), S. 216.



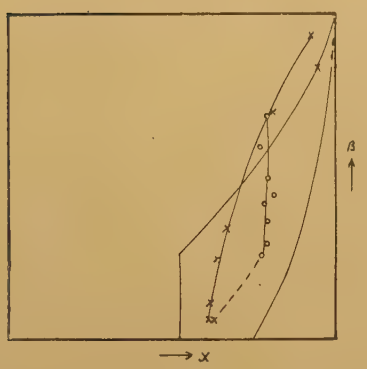
Elektr. Leitfähigkeit Eisen
F. Sauerwald u. St. Kubik
Pressdruck 1500(x) 3600(o) kg/cm²
Sintertemp. 500-1100°

Abb. 8



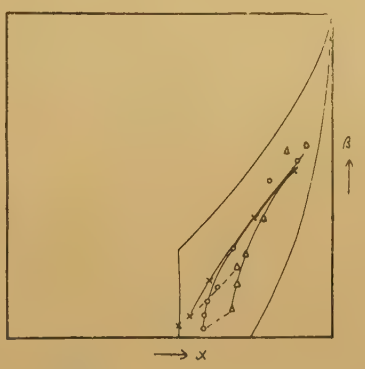
Zerreissfestigkeit Eisen
F. Sauerwald u. St. Kubik
1500(x) 3600(o) kg/cm²
500-1100°

Abb. 9



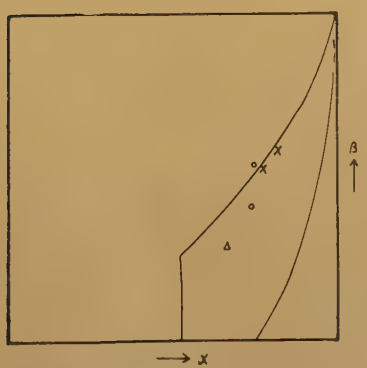
Zerreissfestigkeit Kupfer
F. Sauerwald u. St. Kubik
Pressdr. 2000(x) 5000(o) kg/cm²
Sintertemp. 200-900°

Abb. 10



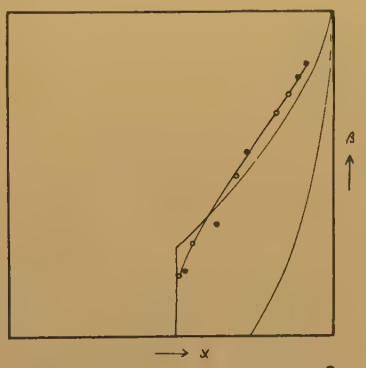
Zerreissfestigkeit Nickel
G. Grube u. H. Schlecht
800(x), 2000(o), 4000(Δ) kg/cm²
300-1300°
2h

Abb. 11



Remanenz Eisen
R. Steinitz
(x) Reduktions-P_i 4650 kg/cm², 1038°
(o) " " 3880 kg/cm², 1150°
(Δ) Elektrolyt - P_i 3100 kg/cm², 817°

Abb. 12



Elektr. Leitfähigkeit Kupfer
K. Adlassnig u. O. Foglar
700 kg/cm²
600-970°
2h (o), 16h (o)

Abb. 13

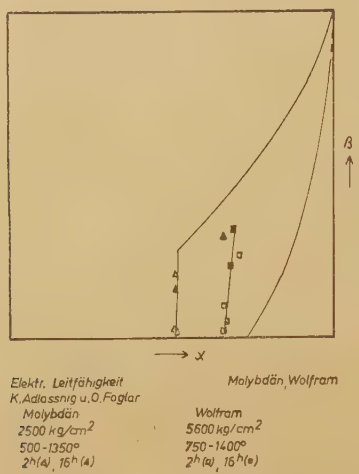


Abb. 14

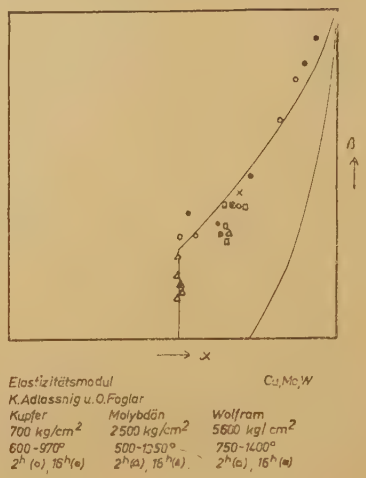


Abb. 15

Kubik[18]) (Abb. 8, 9 und 10) und G. Grube und H. Schlecht[16]) (Abb. 11). Nach Messungen von R. Steinitz[19]) (Abbild. 12) liegen auch die Remanenzwerte von Eisen-Preßlingen innerhalb des Eigenschaftsfeldes.

Schließlich seien noch die Ergebnisse der Arbeiten von K. Adlassnig und O. Foglar[20]) ausführlicher besprochen, wie sie in unserem Institute (Graz) bzw. in den Forschungslaboratorien des Metallwerkes Plansee (Reutte/Tirol) durchgeführt wurden. Zur Untersuchung gelangten die Metalle Kupfer (Elektrolytkupfer mit einem Teilchendurchmesser kleiner als $6 \cdot 10^{-3}$ cm), Molybdän und Wolfram. Die Pulver waren Erzeugnisse des Metallwerkes Plansee und wurden uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Das Kupferpulver wurde mit 700 kg/cm², das Molybdänpulver mit 2500 kg/cm² und das Wolframpulver mit 5600 kg/cm² in geeignete Formen gepreßt. Verschiedene Preßlinge wurden während der Dauer von 2 bzw. 16 Stunden im Wasserstoffstrom und auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Dichte, die spezifische elektrische Leitfähigkeit, der Elastizitätsmodul und die Schallgeschwindigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Bildern dargestellt. Abb. 13 zeigt die elektrische Leitfähigkeit bei den Kupferpreßlingen, welche ganz mit den bisher gemachten Beobachtungen übereinstimmen; in Abb. 14 sind die entsprechenden Werte für Molybdän und Wolfram eingezeichnet. Abbild. 15 zeigt die Ergebnisse der E-Modulmessungen. Auch diese Werte entsprechen dem Eigenschaftsfeld. Auffällig dabei ist, daß hier die Punkte bei Wolfram viel höher liegen als bei der elektrischen Leitfähigkeit, was für das Vorhandensein von Brücken spricht, die aus einem schlecht leitenden Material bestehen.

Zusammenfassung

Im Sinne des Boyleschen Stoffgesetzes, welches besagt, daß viel weniger Stoffe wirklich existieren, als denkbar wären, sind bei einer echten Lösung bestimmter Konzentration durch Angabe dieser Konzentration alle anderen Eigenschaften bereits eindeutig festgelegt. Im Gegensatz dazu können bei Sinterkörpern des gleichen Raumerfüllungsgrades (also der gleichen Konzentration) infolge Verschiedenheit der Größe, Form und gegenseitigen geometrischen Lage der Einzelteilchen, sehr verschiedene Eigenschaftskombinationen beobachtet werden.

Es wird die Frage aufgeworfen in welcher Weise das Boylesche Stoffgesetz erweitert werden muß, damit es auch auf pulverförmige Zustände anwendbar wird. Konkreter ausgedrückt handelt es sich also um die Frage, in welchen Grenzen bei Pulvern bzw. Sinterkörpern eines vorgegebenen Raumerfüllungsgrades eine bestimmte Eigenschaft variieren kann bzw. inwieweit die Grenzen, in welchen dann noch die Verän-

[18]) F. Sauerwald und St. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).

[19]) R. Steinitz, Techn. Publ. No. 2335, Class E. Metals Technology, February 1948.

[20]) K. Adlassnig und O. Foglar, Vortrag IPT Graz 1948 und Radex-Rundschau (Radenthein Österreich), beides im Druck.

derlichkeit einer anderen Eigenschaft erhalten bleibt, eingeengt werden.

Zur Beantwortung dieser Fragen, werden die Eigenschaften in verschiedene Kategorien geteilt und besprochen. Um die Charakterisierung vom Material unabhängig zu machen, wird — entsprechend der Tammannschen Zählung nach übereinstimmenden Temperaturen ($\alpha = T/T_s$) — für die Eigenschaftswerte eine β-Zählung eingeführt, wobei z. B. für die spezifische elektrische Leitfähigkeit der entsprechende Wert $\beta_L = L'/L$ ist (L' = spez. Leitfähigkeit des Sinterkörpers, L = spez. Leitfähigkeit des kompakten Materials). Im Besonderen ist der Quotient der Dichten $D'/D = \beta_D$ als „Raumerfüllungsgrad" angesprochen und kurz mit x bezeichnet. Trägt man nun die Raumerfüllung x auf der Abszisse und die zugehörigen β-Werte auf der Ordinate auf, so erhält man in diesem x-β-Diagramm für jede Eigenschaft (unabhängig vom Material) bestimmte Kurven oder Felder, in welchen alle möglichen Werte zu liegen kommen müssen. Im Besonderen wird für die elektrische Leitfähigkeit unter der vereinfachenden Annahme gleichgroßer, kugelförmiger Teilchen ein Eigenschaftsfeld abgeleitet und an einem umfangreichen fremden Versuchsmaterial, sowie an eigenen Messungen auf seine Gültigkeit überprüft.

Diskussionsbemerkungen:

F. Sauerwald (Halle). 1. Wenn man den Zusammenhang verschiedener der genannten Eigenschaften betrachtet, so ist folgende Feststellung nicht ohne Wichtigkeit. Manche Eigenschaften, z. B. die Festigkeit, haben bei Sinterkörpern nicht die gleiche einfache Bedeutung wie bei anderen Festkörpern. Bei wenig dichten und wenig festen Sinterkörpern erfolgt der Bruch vielfach ohne erhebliche Formänderung an den Teilchengrenzen, bei dichten und festen Körpern dagegen unter erheblicher Formänderung. Infolgedessen stellt die formal aufgeschriebene Zugfestigkeit im ersten Falle wesentlich eine Größe der Kohäsion, im zweiten Falle einen Formänderungswiderstand dar. Auch die Härte hat nicht überall dieselbe Bedeutung. Es wäre so von vornherein kaum zu erwarten, daß verschieden große Werte der Zugfestigkeit in einfachen Zusammenhang mit anderen Größen zu bringen sind. Sollten solche Zusammenhänge doch zu formulieren sein, so wäre umgekehrt zu schließen, daß die feinere Unterscheidung im Wesen z. B. des Zugfestigkeitswertes keine wesentliche Rolle spielt.

2. Wir interessieren uns selbst sehr für die Oberflächengestaltung und besonders Gasbeladung der Oberflächen. Doch halte ich die Oxydation der Teilchen unter den meist vorliegenden und auch bei unseren Versuchen vorhandenen Bedingungen für nicht so gefährlich. Die Sinterung selbst wurde doch in H_2-Atmosphäre vorgenommen, so daß während derselben die Oberflächen sehr gut reduziert sind. Die Körper erkalteten dann in H_2-Atmosphäre, und was an der Luft später noch wieder oxydieren konnte, sind nur die nicht gebundenen, noch freien Oberflächen der Primärteilchen, die sowieso nichts zur Festigkeit beitragen. Also kann die Oxydation innerhalb der gebildeten Brücken keinen großen Schaden stiften.

G. F. Hüttig (Graz). Wir sind zu einer quantitativen Vorstellung über die Beteiligung der Oxydhäute an dem Sintervorgang auf folgendem Wege gelangt: Bei den meisten der bisher beobachteten Sintervorgänge haben sich für die elektrischen Leitfähigkeiten einerseits und die Elastizitäts-Moduln andererseits die Ergebnisse in dem β/x-Diagramm praktisch durch die identische Kurve abgebildet. Das läßt sich auch verstehen, da beide Vorgänge in funktionell der gleichen Weise von der Brückenbildung abhängen dürften. Bei der Sinterung von Wolfram-Pulver zeigte sich aber, daß im Verlaufe der Sinterung die Elastizitäts-Moduln bereits in Gebieten merkliche β-Werte anzunehmen beginnen, in denen die β-Werte für die elektrische Leitfähigkeit noch kaum von Null verschieden sind. Erst in dem weiteren Sinterverlauf werden diese beiden Werte wieder so gut wie identisch. Man wird wohl ungezwungen annehmen dürfen, daß die Ursache dieser anfänglichen Diskrepanz eine von den Oxydhäuten bewerkstelligte Brückenbildung ist, welche natürlich zu einer Verfestigung, nicht aber zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten beiträgt.

Eine in einer ähnlichen Richtung liegende Frage ist die, ob sich die elektrischen Leitfähigkeiten und die Wärmeleitfähigkeiten in dem β/x-Diagramm in identischer Weise abbilden müssen. Bei ausgedehnten Aussprachen mit Kollegen Smekal gelegentlich des kürzlich abgehaltenen Kongresses in Bayside (New York), kam dieser zu dem Ergebnis, daß mit Rücksicht auf das elektrische Feld, welches die elektrische Leitung gegenüber der Wärmeleitung auszeichnet, doch auch eine gewisse Verschiedenheit der Kurven zu erwarten wäre.

W. Klemm (Kiel). Ich möchte fragen, ob man den Einfluß von Oxydhäutchen auf die angegebenen funktionellen Zusammenhänge experimentell erfassen kann, etwa indem man diese Oxydhäutchen durch äußere Einflüsse ändert und nun an der gleichen Probe die verschiedenen Eigenschaften mißt.

G. F. Hüttig (Graz). Zu 1: Das in meinem Vortrag propagierte, für alle Eigenschaften in gleicher Weise gültige Maßsystem ist eine Betrachtungsweise, aber nicht die Aufstellung irgend einer neuen Gesetzmäßigkeit. Bei einer richtig formulierten Betrachtungsweise kann man sich über deren Zweckmäßigkeit, aber nicht über deren prinzipielle Zulässigkeit streiten. Ein Kriterium für die Zweckmäßigkeit einer Betrachtungsweise ist es allerdings, daß sie die dargestellten Tatsachen in einer Art ordnet, welche die obwaltenden gesetzmäßigen Relationen auf einem möglichst klaren und einfachen Weg zu erkennen gestattet. Nun ermöglicht es unsere Betrachtungsweise nicht nur einen komplexen Charakter der Zugfestigkeit von Sinterkörpern zu erkennen (was auch alle bisherigen Betrachtungen der Ergebnisse sofort wiedergeben),

sondern die Darstellung in dem β/x-Diagramm gibt auch fallweise eine Analyse des Kausalitäts-Komplexes. In der von Herrn Kollegen Sauerwald angeschnittenen Problematik würde also beispielsweise zu betrachten sein, ob die Kurven, welche die Zugfestigkeit im Verlaufe eines Sinterungsvorganges abbilden, sich mehr den vorwiegend von der Brückenbildung abhängigen (elektrische Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit etc.) oder mehr den von der Kohäsion des Einkristalls abhängigen Eigenschaftskurven anpassen. Prinzipiell das gleiche gilt natürlich auch für die Härte. Meine Mitarbeiter K. Adlassnig, F. Schückher und andere haben in den letzten Monaten in dem Metallwerk Plansee darüber ein recht umfangreiches, systematisches Beobachtungsmaterial gesammelt, das in der nächsten Zeit veröffentlicht wird und auch zu einer präziseren Angabe solcher Analysen-Ergebnisse ausreichen dürfte.

Zu 2: Es ist ein Irrtum zu glauben, daß irgend jemand das Sinterverhalten von Metallpulvern, welche keine Oxydhäute oder keine Beladung mit einem Gas (z. B. Wasserstoff) haben, auch nur angenähert kennt. Mein Mitarbeiter R. Klein hat eine ganze Reihe von Pulvern (Oxyde, Metalle) der verschiedensten Vorgeschichte bei Zimmertemperatur im Hochvakuum so lange gehalten, bis auch nach längeren Zeiten keine nachweisbare Gasabgabe erfolgte. Beim nachfolgenden Erhitzen im Vakuum wurde aber bei jedem der untersuchten Pulver noch so große Mengen von Gas abgegeben, als es einem mehrfachen molekularen Belag der Oberfläche entsprochen hätte. Recht schlimm sind übrigens in dieser Beziehung auch die in einer Wasserstoff-Atmosphäre entstandenen Metallpulver. Das adsorptive Verhalten einer solchen Oberfläche ist in entscheidender Weise abhängig von der Vorgeschichte, wozu natürlich auch jede Berührung mit Luft gerechnet werden muß. Darüber werden demnächst von meinem Mitarbeiter H. Schreiner Versuchsergebnisse mitgeteilt werden. (Z. Zt. im Druck bei der Z. anorg. Chemie). Wirklich nur aus einer Atomart bestehende Oberflächen zur Untersuchung zu bringen, ist eine experimentell äußerst schwierige Angelegenheit. So darf auch zwischen der Entstehung des Sinter-Körpers und der Untersuchung seiner Oberflächen-Eigenschaften keine Berührung mit der Luft oder sonst einem Gas erfolgen. Nach den bisherigen Beobachtungen meines Mitarbeiters H. Zahorka binden die in der üblichen Weise gehandhabten Metallpulver (trotz Reduktion und Entgasung in der normalen Weise) ebenso wie die Oxyde, die an ihrer Oberfläche adsorbierten Moleküle von NH_3 oder CH_3OH in der bekannten ortsfesten (Langmuirschen) Lage, wohingegen die gleichen Moleküle auf einer wirklich reinen Metalloberfläche adsorbiert die Bewegung wie in einem zweidimensionalen Gas aufweisen. Jedenfalls würde ich den Optimismus bezüglich des „Schadens", den solche Fremdbestandteile herbeiführen können (und dessen Behandlung eigentlich nicht zu meinem sich nur mit einatomigen Systemen beschäftigenden Vortrag gehört) nicht bedenkenlos verallgemeinern. Das führt auch zu der Frage des Herrn Kollegen Klemm.

F. H. Müller (Marburg/L.), (Nachträglich): Darf ich Herrn Kollegen Hüttig fragen, ob das Boylesche Stoffgesetz wirklich als ein so streng gültig anzunehmendes Gesetz oder besser nur als ein weitgehend gültige Regel anzusehen ist. Z. B. kann die Angabe eines einzigen Dichtewertes doch auf keinen Fall eindeutig den Stoff, und damit die anderen Eigenschaften, bestimmen. Selbst bei Angabe der Dichte als Funktion der Temperatur in einem nicht allzugroßem Bereich erscheint mir dies zweifelhaft. Bei großem Temperaturbereich und evtl. gleichzeitiger Druckfunktion dagegen ist es schon plausibel. Zum Theorem der übereinstimmenden Zustände bei Gasen muß wohl daran erinnert werden, daß dieses eine erste grobe Näherung für alle Gase darstellt, die einfach auf dem kinetischen Bild samt Korrekturen beruht. Exaktere Gültigkeit wurde nur bei — ihrem Aufbau nach ähnlichen — Gasen mit nicht zu weit auseinanderliegenden kritischen Daten gefunden. Damit ist es mehr eine Regel, vielleicht eine etwas besser gültige als z. B. die Troutonsche, mit der man ja meist bei bekannter Verdampfungswärme den Siedepunkt, und umgekehrt, ziemlich gut abschätzen kann.

Es soll aber mit dieser Bemerkung nichts gegen die Bedeutung solcher Regeln gesagt werden, im praktischen, wie im Wert zum Verständnis der Natur; denn ihnen liegt stets Gemeinsames der Stoffe zugrunde. Aber die Natur ist eben zu vielfältig, um sich in wenige ganz einfache Schemen zu fügen.

G. F. Hüttig (Graz). Bei der Beantwortung der Frage des Herrn Müller möchte ich zweckmäßigerweise unterscheiden zwischen der theoretischen Gültigkeit des Boyleschen Stoffgesetzes und der praktischen Anwendbarkeit. In theoretischer Hinsicht muß ein einziger Parameter ausreichen, um die Identität eines Stoffes festzulegen. Wenn man also auch praktisch gelegentlich sich so ausdrückt, daß zwei Stoffe unter vergleichbaren Verhältnisse beispielsweise die gleiche Dichte haben, so wird es doch von irgend einer (experimentell vielleicht gar nicht mehr erfaßbaren) Dezimalen an Abweichungen geben. Für praktische Zwecke wird man sich aber selbstverständlich zur Identifizierung auch noch eines zweiten und allenfalls auch noch weiterer Eigenschafts-Parameter bedienen. Sinnvoll in der derzeitigen Fassung ist dieses Boylesche Gesetz nur dann, wenn man die Stoffe in ihren stabilen (an freier Energie ärmsten) Zuständen betrachtet. Dort wo aktivierte (z. B. kolloide) Zustände in die Betrachtung mit einbezogen werden, ersteht die Forderung nach einer entsprechenden Erweiterung des Stoffgesetzes, so wie sie auch an die Spitze meines Vortrages gestellt wurde.

Wenn die Gasttheorie von übereinstimmenden Zuständen oder wenn etwa Tammann von übereinstimmenden Temperaturen oder wir von übereinstimmenden Eigenschaftswerten sprechen, so werden allen diesen Gebieten wohl auch tatsächlich gewisse gleiche begriffliche Merkmale innewohnen, und es wäre schon eine verlockende Aufgabe, diese Art von Gleichheit herauszuarbeiten. Doch muß man auch etwas vorsichtig sein, aus einer schließlich doch willkürlich gewählten Namensgleichheit zu weitgehend auf eine Wesensgleichheit zu schließen. Im übrigen handelt es sich bei uns nicht um eine Regel, die Abweichungen zeigen kann, sondern um eine keine Ausnahme duldende Definition, indem zwei verschiedene Eigenschaften dann mit übereinstimmenden (d. h. hier identischen) Zahlenwerten ($= \beta$) auftreten, wenn sie auf dem gleichen Bruchteil des Weges liegen, der das Vakuum mit dem Einkristall kontinuierlich verbindet.

Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Der Waschvorgang als Umnetzung

Von Walter Kling

Mit 12 Abbildungen

Unsere wissenschaftlichen Kenntnisse vom Waschen sind der technischen, hygienischen und volkswirtschaftlichen Bedeutung dieses Vorganges umgekehrt proportional; das heißt, sie sind erstaunlich gering. Als einzige Entschuldigung dafür kann gelten, daß das Waschen ein ungewöhnlich komplexer Vorgang ist.

Voraussetzungen:

Wenn man sich mit dem Waschvorgang näher beschäftigen will, sind daher eine Zerlegung in Teilvorgänge und gewisse Vereinfachungen nicht zu vermeiden. Als solcher Teilvorgang, der im Waschprozeß enthalten ist, soll im folgenden die Umnetzung näher behandelt werden. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, daß es sich eben um einen Teilvorgang handelt und daß noch andere parallel oder hintereinander verlaufende Vorgänge wie elektrische Aufladung, Dispergierung und Solubilisation hinzukommen, welche in ihrer Gesamtheit erst den wirklichen Waschvorgang ausmachen.

Auch für den Teilvorgang der Umnetzung müssen noch zusätzliche Vereinfachungen vorgenommen werden, damit er einer wissenschaftlichen Bearbeitung zugänglich wird. Die erste Vereinfachung betrifft den Sitz des Schmutzes, also die Faseroberfläche, die Oberfläche der menschlichen Haut, die Oberfläche von Porzellan, Glas usw. Es soll angenommen werden, daß diese Oberflächen wenigstens über einen kleinen Bereich als Ebenen betrachtet werden können. Eine zweite Vereinfachung ist für den Schmutz selbst erforderlich. Natürlicher Schmutz stellt ein außerordentlich kompliziertes Gemisch dar. Neben den wechselnden Bestandteilen sind nach den heutigen Anschauungen ständig vorhanden Pigmente und Fette, welche diese Pigmente einhüllen. Berücksichtigt man, daß diese Fette bei der Temperatur des Waschvorganges flüssig sind, so ist es vielleicht zulässig, dem Beispiel von Adam[1]) folgend Öle — und zwar verseifbare oder nichtverseifbare — als Modellanschmutzung zu verwenden. Als dritte, wahrscheinlich am wenigsten bedenkliche Vereinfachung wird im folgenden der Einfluß der Gravitation auf die jeweilige Form der Grenzflächen vernachlässigt.

Es soll nun angenommen werden, daß das Öl die ebene Faseroberfläche in einer gleichmäßigen, dünnen Schicht als Schmutz bedeckt und daß das ganze System Faser Schmutz in eine Waschmittellösung eingebracht wird. Als Endergebnis ist im voraus bekannt, daß die Waschmittellösung das Öl irgendwie aus der Faseroberfläche verdrängt. Die Faser, welche zuerst vom Öl benetzt war, ist am Ende des Waschvorganges von der wäßrigen Waschmittellösung benetzt. Es hat also eine Umnetzung stattgefunden.

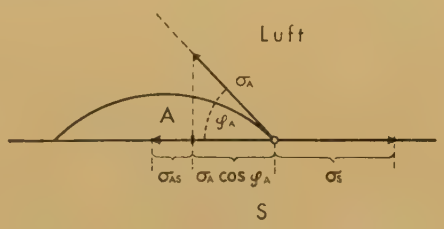


Abb. 1 Tropfen einer Flüssigkeit A auf einer festen Unterlage S im Gleichgewicht

Theoretisches zur Umnetzung:

Der Ablauf einer solchen Umnetzung soll zunächst theoretisch verfolgt werden[2]). Betrachtet man — Abbildung 1 — einen Tropfen einer Flüssigkeit A, der auf einer festen Unterlage S ruht, so befindet sich dieser Tropfen nach einer von Young[3]) schon 1805 aufgestellten Gleichung im Gleichgewicht, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$-\sigma_{AS} + \sigma_A \cos \varphi_A + \sigma_S = 0 \qquad (1)$$

In der Gleichung (1) bedeutet σ die jeweiligen Grenzflächenspannungen und φ den Randwinkel, gemessen in der Flüssigkeit. Die Gleichung kann etwas umgeformt werden:

$$\sigma_S - \sigma_{AS} = \sigma_A \cos \varphi_A = j_A \qquad (2)$$

[1]) N. K. Adam, J. Soc. Dyers Colourists **53**, 121 (1937).

[2]) Näheres vergleiche W. Kling, Melliand Textilber. **28**, 197 (1947).

[3]) Th. Young, Phil. Trans. **1805**, 65 u. works ed. Peacock **1855**, I, 418.

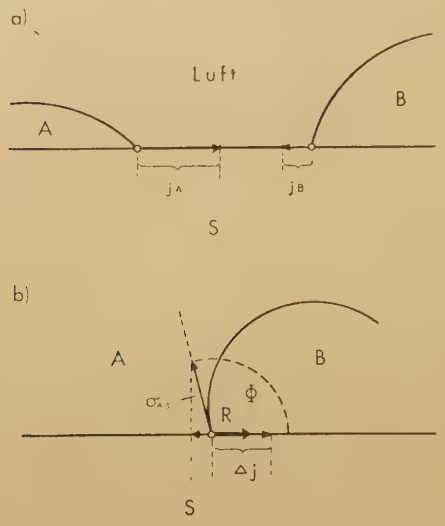


Abb. 2 Zwei Flüssigkeiten A und B auf einer festen Unterlage S; a) getrennt, b) aneinandergerückt; nicht im Gleichgewicht

Die neu gewonnene Größe wird nach Freundlich[4]) als Benetzungsspannung j_A der Flüssigkei A gegenüber der festen Unterlage S bezeichnet.

Bringt man zwei Tropfen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten — also beispielsweise von einer wäßrigen Waschmittellösung A und einer öligen Anschmutzung B — nebeneinander auf die feste Unterlage S, so wirken in der Basisfläche die beiderseitigen Benetzungsspannungen j_A und j_B — Abbildung 2a. Nähert man nun die beiden Flüssigkeiten einander so weit, daß eine gemeinsame Grenzfläche entsteht — Abbildung 2b, so bleibt an der Randlinie die Differenz der Benetzungsspannungen übrig, die als Δj bezeichnet werden soll:

$$j_A - j_B = \Delta j \qquad (3)$$

Außerdem wirkt in der Basisfläche noch ein Teil der Grenzflächenspannung σ_{AB} von der Größe $\sigma_{AB} \cos \Phi$, wenn man als Φ den Randwinkel in B, also in der öligen Phase, bezeichnet. Die resultierende Randschubspannung R, die man in Analogie zur Benetzungsspannung vielleicht besser als Umnetzungsspannung bezeichnet, ist dann gegeben durch die Gleichung:

$$R = \Delta j + \sigma_{AB} \cos \Phi \qquad (4)$$

Hierin können beide Glieder rechts vom Gleichheitszeichen positiv oder negativ sein. Gleichgewicht besteht, wenn R gleich Null wird.

[4]) H. Freundlich, Kapillarchemie I (Leipzig 1930) S. 223.

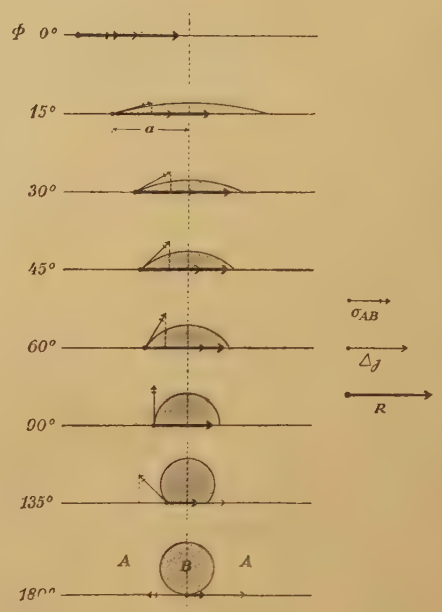


Abb. 3 Phasen der Verdrängung einer öligen Anschmutzung B durch eine Waschmittellösung A; konstruiert

Mehr als die Erreichung eines Gleichgewichtes interessiert waschtechnisch jedoch die vollständige Verdrängung des Öles B durch die Waschflotte A und die Änderung der Energieverhältnisse während dieser Verdrängung.

Zunächst ist es möglich, mit den gewonnenen Unterlagen eine kleine geometrische Spielerei durchzuführen und den Ablauf der Umnetzung auf dem Papier zu konstruieren. Es wird ein konstantes Volumen an öliger Anschmutzung angenommen. Für dieses Volumen werden dann für beliebig herausgegriffene Werte des Randwinkels Φ die zugehörigen Radien der Kugelabschnitte berechnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3. Man sieht sehr schön, wie σ_{AB} zunächst die

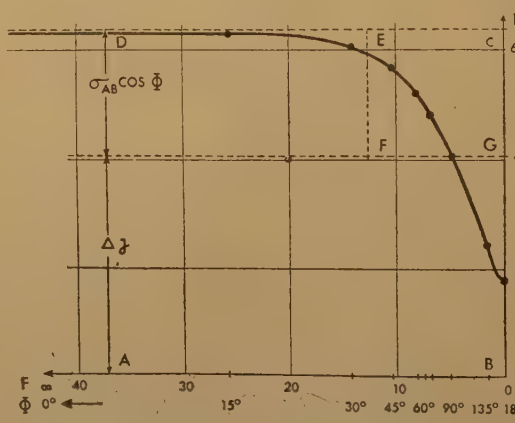


Abb. 4 Abhängigkeit der Umnetzungsspannung R von der jeweiligen Größe der Basisfläche des Tropfens F

Kontraktion fördert, mit Erreichung des Randwinkels von 90° umklappt und dann einer weiteren Verdrängung entgegenwirkt.

Eine sehr anschauliche Kurve gewinnt man, wenn man die Umnetzungsspannung R als Ordinate und die von dem Öl während der Verdrängung jeweils bedeckte Fläche F als Abszisse aufträgt. Das Diagramm der Abbildung 4 zeigt zunächst wieder ganz deutlich, wie σ_{AB} bei einem Randwinkel Φ von 90° das Vorzeichen ändert und negativ wird. Ob eine vollständige Verdrängung erfolgt wie im gezeigten Falle oder nicht, hängt ausschließlich davon ab, ob Δj größer oder kleiner ist als σ_{AB}.

Darüber hinaus ist das vorliegende Diagramm insofern interessant, als die von der Kurve und der Abszissenachse begrenzte Fläche die bei der Verdrängung oder Umnetzung geleistete Arbeit, die man mit einer gewissen Freiheit auch als Wascharbeit A_W bezeichnen kann, darstellt. Die gemeinsam mit Koppe[5]) durchgeführte mathematische Behandlung, die rein graphische Auswertung und auch die Aufstellung der Energiebilanz für die Umnetzung führen für diese Wascharbeit zu der folgenden, überraschend einfachen Formel, die an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden soll:

$$-A_W \approx F(\Delta j + \sigma_{AB}) \qquad (5)$$

Qualitative Nachprüfung:

Bei den bisherigen mehr theoretischen Betrachtungen ergibt sich natürlich die Frage, ob der Waschvorgang wirklich in der angedeuteten Weise verläuft. Mit dieser Frage hat sich auch schon Adam[1]) beschäftigt. Eingehendere Untersuchungen haben Kling, Langer und Haussner[6]) durchgeführt. Es wurden verschiedene Fasern mit verschiedenen Ölen angeschmutzt und unter dem Mikroskop mit Lösungen von unterschiedlichen Waschmitteln zusammengebracht. Der dann einsetzende Vorgang soll an zwei charakteristischen Beispielen näher erläutert werden.

Abbildung 5 bringt eine Reihe von zeitlich aufeinanderfolgenden Aufnahmen für Wolle, die mit Neutralöl angeschmutzt ist. Die erste Aufnahme links zeigt den Ausgangszustand mit den ziemlich unregelmäßigen Auflagerungen des zur Verdeutlichung

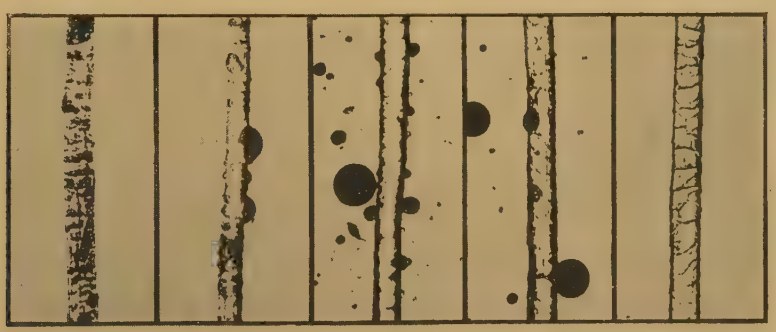


Abb. 5 Verdrängung einer Neutralölanschmutzung durch eine Waschmittellösung bei Wolle

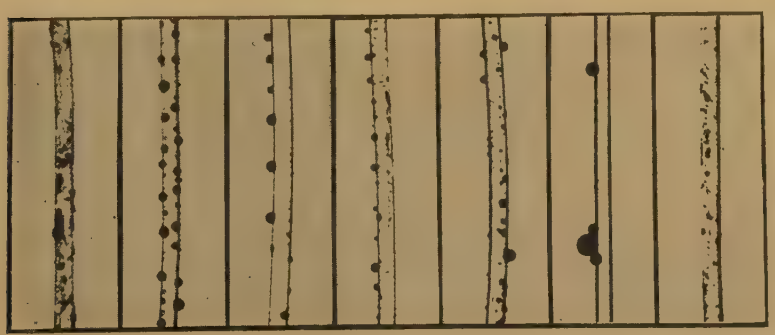


Abb. 6 Verdrängung von Mineralöl aus der Oberfläche von Kupferkunstseide durch Lösungen verschiedener Waschmittel

[5]) Näheres siehe W. Kling und H. Koppe, Melliand Textilber. **30**, 23 (1949).

[6]) W. Kling, E. Langer u. I. Haußner, Melliand Textilber. **25**, 198 (1944); **26**, 12 u. 56 (1945).

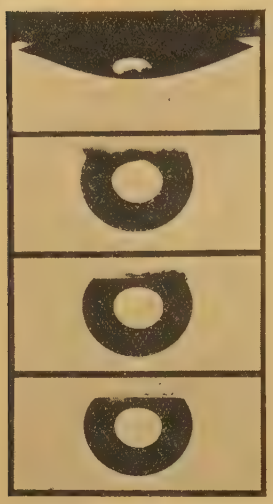


Abb. 7 Verdrängung von Paraffinöl aus einer Glasoberfläche durch Wasser; photographiert

Abb. 8 Verdrängung von Paraffinöl aus einer Glasoberfläche durch eine Waschmittellösung; photographiert

angefärbten Öles. Bringt man die Faser in eine Waschmittellösung, so werden diese Auflagerungen allmählich zu mehr oder weniger kugelförmigen Tropfen zusammengeschoben, die schließlich nur noch ganz lose an der Faser haften und durch die geringste zusätzliche Ursache vollständig abgelöst werden.

Abbildung 6 bringt ganz links eine mit Mineralöl angeschmutzte Kupferkunstseide. Die übrigen Aufnahmen dieser Abbildung zeigen die Einwirkung von Lösungen verschiedener Waschmittel auf dieses Material nach Ablauf einer bestimmten Zeit. Man sieht deutlich, daß bei allen Waschmitteln etwa dasselbe geschieht, nämlich das bereits geschilderte Zusammenschieben der Anschmutzung zu kugelförmigen Tropfen. Nur der zeitliche Ablauf dieses Vorganges ist bei den einzelnen Waschmitteln verschieden.

Das Gesamtergebnis dieser Versuche an Fasern war völlig eindeutig: Unabhängig von der Art der Faser, unabhängig von der Art der verwendeten öligen Anschmutzung und unabhängig von der Art des verwendeten Waschmittels, ja sogar unabhängig davon, ob dieses Waschmittel anion- oder kationaktiv war, wurde in allen Fällen eine Verdrängung des Öles aus der Faseroberfläche in Form von deutlich erkennbaren, relativ großen Tropfen — also eine Umnetzung — beobachtet.

Vielleicht noch klarer zeigt denselben Vorgang der Verdrängung ein Modellversuch mit Paraffinöl auf Glas. Eine kleine Menge Öl wird auf die Unterseite einer Glasplatte gebracht und das Ganze mit Wasser überschichtet. Man sieht, wie auch hier das zuerst flach ausgebreitete Öl aus der Glasoberfläche verdrängt und zu einem annähernd kugelförmigen Tropfen zusammengeschoben wird.

Verwendet man statt Wasser eine Waschmittellösung, so ist der Vorgang ganz ähnlich. Er verläuft nur etwas weiter, so daß der Tropfen schließlich nur noch oberflächlich am Glas haftet und ein Randwinkel von annähernd 180° erreicht wird.

Bemerkenswert sind dabei zwei Umstände: Der erste Teil der Verdrängung bis zu einem Randwinkel von 90° verläuft fast momentan, so daß er photographisch kaum erfaßt werden kann. Dies deckt sich damit, daß die Umnetzung, wie bereits ausgeführt wurde, mit einem hohen Wert für die Schubspannung R einsetzt. Abgesehen davon ist aber der photographisch verfolgte Ablauf so ziemlich identisch mit dem konstruierten Ablauf in Abb. 3. Für einen Vergleich muß man allerdings die einzelnen Bilder aus den Abbildungen 7 und 8 jeweils um 180° drehen. Arbeitet man nämlich mit Öltropfen, die an der Oberseite der Glasplatte sitzen, so schwimmen diese wegen des Dichteunterschiedes zu leicht ab. Zweitens verläuft die Verdrängung erwartungsgemäß bei einer Waschmittellösung schneller und vollständiger als bei Wasser. Dieses Ergebnis ist für die späteren Überlegungen festzuhalten.

Versuche zu einer quantitativen Behandlung:

Bei der guten Übereinstimmung zwischen den theoretischen Überlegungen und den

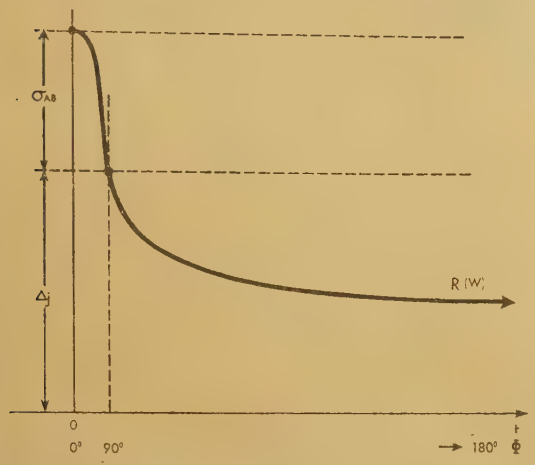


Abb. 9 Abhängigkeit der Umnetzspannung R von der Zeit t für das System Glas/Mineralöl/Wasser; schematisch

qualitativen experimentellen Befunden erschien es reizvoll zu prüfen, wieweit der Vorgang der Umnetzung auch einer quantitativen Behandlung zugänglich ist. Es wurden zahlreiche Messungen in dieser Richtung ausgeführt, deren Ergebnisse noch keineswegs eindeutig sind. Immerhin haben diese Arbeiten die Problematik des ganzen Waschvorganges noch schärfer aufgezeigt, und so weit soll im Folgenden kurz darauf eingegangen werden.

Das Diagramm von Abbildung 4 zeigte die Abhängigkeit der Umnetzungsspannung R von der Größe der von der öligen Anschmutzung bedeckten Fläche F. Für die folgenden Überlegungen wird die Darstellung noch anschaulicher, wenn man statt dessen den zeitlichen Ablauf wiederzugeben versucht.

Es ergibt sich dann für das System Glas/Mineralöl/Wasser etwa die Kurve von Abbildung 9. Sie zeigt das rasante Anspringen der Umnetzung bedingt durch den hohen Anfangswert von R, außerdem wieder das Umklappen von σ_{AB} bei einem Randwinkel Φ von 90° und die dann einsetzende Abbremsung des Vorganges.

Es muß daran erinnert werden, daß R durch die Gleichungen (4) (3) (2) wie folgt definiert ist:

$$R = \Delta j + \sigma_{AB} \cos \Phi$$
$$= j_A - j_B + \sigma_{AB} \cos \Phi$$
$$= \sigma_A \cos \varphi_A - \sigma_B \cos \varphi_B + \sigma_{AB} \cos \Phi \qquad (6)$$

Von den in der Formulierung (6) enthaltenen Größen sind nach landläufiger Anschauung σ_A, σ_B und σ_{AB} relativ leicht meßbar. Schon diese Anschauung bedarf jedoch einer gewissen Revision. Es war schon im-

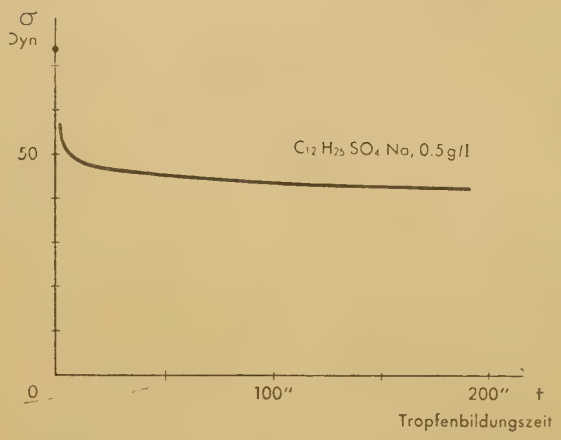


Abb. 10 Oberflächenspannung σ aus dem Tropfengewicht in Abhängigkeit von der Tropfenbildungszeit t; nach Lange

mer bekannt, daß bei Lösungen von grenzflächenaktiven Stoffen die Einstellung eines konstanten Wertes für die Grenzflächenspannung erst nach einer gewissen Zeit erfolgt. Die Größenordnung der Unterschiede zwischen „statischen" und mehr oder weniger „dynamischen" Werten ist aber doch wohl unterschätzt worden.

Aus neuen, von L. C. Kelber angeregten, einschlägigen Untersuchungen von H. Lange werden im Folgenden zwei Kurven wiedergegeben. Abbild. 10 zeigt für eine bestimmte Waschmittellösung, daß die stalagmometrisch gemessenen Werte für σ mit zunehmender Tropfenbildungszeit kleiner werden, während der Wert für die Zeit 0 annehmbar etwa dem Wasserwert entspricht.

Die Kurven von Abbildung 11 zeigen die Unterschiede für Natriumdodecylsulfatlösungen verschiedener Konzentration, je nachdem ob bei großer oder kleiner Tropfenbildungszeit gemessen wird. Beide Kurven beginnen naturgemäß beim Wasserwert, — zu beachten ist, daß nicht log c, sondern $\sqrt[3]{c}$ aufgetragen ist — sie treffen sich wie-

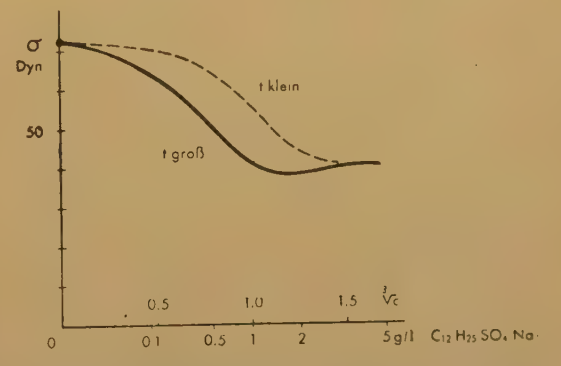


Abb. 11 Oberflächenspannung σ von Natriumdodecylsulfatlösungen aus dem Tropfengewicht bei großer und bei kleiner Tropfenbildungszeit t; nach Lange

der bei höheren Konzentrationen, bei denen sich das Gleichgewicht offenbar sehr schnell einstellt. In dem Bereich, der den Waschmittelchemiker speziell interessiert, besteht jedoch eine ganz erhebliche Differenz zwischen den Meßwerten, die bis zu 15 Dyn oder rund 30% betragen kann.

Für den Vorgang der Umnetzung heißt dies aber nichts anderes, als daß er bei der Zeit 0 auch dann mit den Wasserwerten beginnt, wenn mit einer Waschmittellösung statt mit Wasser gearbeitet wird und daß die Werte für σ_A, σ_{AB} und möglicherweise σ_B erst allmählich auf die dieser Waschmittellösung entsprechenden statischen Werte heruntergehen.

Für die Ermittlung von j_A, j_B und Δj werden nach (6) außer den Grenzflächenspannungen noch die Randwinkel benötigt. Randwinkel sind schon oft gemessen worden. Nach eigenen Versuchen scheint dieses Problem nicht ganz so aussichtslos zu sein, wie es manchmal geschildert worden ist. Leider können aber wirklich keine Randwinkel bestimmt werden, wo sie nicht vorhanden, d. h. ungefähr 0° sind, und dies ist bei Waschmittellösungen im allgemeinen der Fall. Bei solchen Lösungen liefert σ_A nur eine untere Grenze

$$j_A \geq \sigma_A \qquad (7)$$

Brauchbare Verfahren zur direkten Messung von Benetzungsspannungen sind bisher leider nicht bekannt geworden. Eine von Haller[7]) angegebene Methode wurde in unseren Laboratorien schon vor längerer Zeit von Lietz und Bach[8]) nachgearbeitet. Leider bietet sie sehr große experimentelle Schwierigkeiten und versagt ebenfalls bei völlig benetzenden Flüssigkeiten. Eine andere Methode, die sehr komplizierte Apparaturen voraussetzt, haben Bartell und Osterhoff[9]) beschrieben. Gemeinsam mit H. Lange wurde versucht, diese Methode so umzugestalten, daß sie im Laboratorium relativ leicht auszuführen ist. Die bisherigen Messungen haben bei völlig benetzenden Flüssigkeiten auch zu Werten von j geführt, die höher als σ, wahrscheinlich aber immer noch zu niedrig sind. Das ganze Verfahren muß unter Berücksichtigung der neuesten Erkenntnisse noch einmal durchgearbeitet werden. Überhaupt sind bezüglich der Benetzungsspannung noch verschiedene Fragen offen.

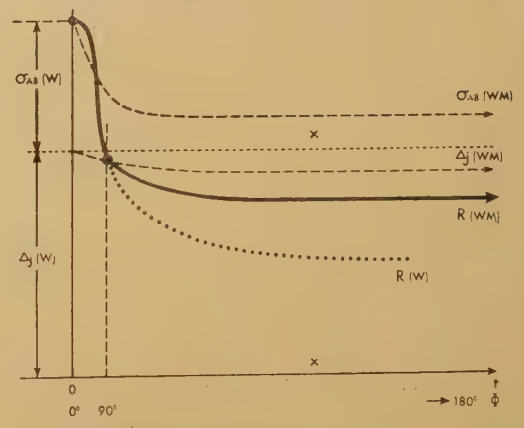


Abb. 12 Abhängigkeit der Umnetzungsspannung R von der Zeit t für das System Glas/Mineralöl/Waschmittellösung; schematisch

Versucht man nun unter Berücksichtigung der erwähnten zwei Punkte den Ablauf der Umnetzung für das System Glas/Mineralöl/Waschmittellösung als Funktion von t aufzuzeichnen, so ergibt sich etwa die Kurve von Abbildung 12. Als Anfangswerte sind — wie vorher begründet wurde — die Wasserwerte σ_{AB} (W) und Δj (W) eingetragen. Von σ_{AB} (W) ist bekannt, daß es innerhalb kurzer Zeit auf den Wert für die Waschmittellösung σ_{AB} (WM) zurückgeht. Dieser Rückgang ist in der oberen gestrichelten Kurve, bezogen auf die Hilfsabszissenachse x', dargestellt und zwar für eine Lösung von 4 g Natriumdodecylsulfat im Liter. Dagegen ist leider nicht bekannt, auf welchen Endwert Δj absinkt. Hier ist nur eine untere Grenze gegeben, die im vorliegenden Falle bei 6,7 Dyn liegt. Dieser Wert selbst ist aber offenbar viel zu niedrig. Legt man ihn zu Grunde, so kommt man nämlich zu dem Ergebnis, daß die Waschmittellösung schlechter verdrängt als Wasser, was mit allen Erfahrungen und auch mit dem Ergebnis des geschilderten Modellversuches in Widerspruch steht. Es muß also angenommen werden, daß Δj (WM) zwar niedriger als der Ausgangswert Δj (W), aber doch wesentlich höher als der untere Grenzwert liegt, etwa so, wie dies in der unteren gestrichelten Kurve dargestellt ist. Überlagert man nun die Kurven für Δj und $\sigma_{AB} \cos \Phi$, so ergibt sich ungefähr die stark ausgezogene Kurve für die Umnetzungsspannung der Waschmittellösung R (WM). Sie würde gegenüber der zum Vergleich mit eingezeichneten Kurve für Wasser — R (W) — eine schnellere und in der Praxis auch vollständigere Umnetzung bedeuten.

[7]) W. Haller, Kolloid-Z. **54**, 7 (1931).
[8]) G. Lietz und A. Bach, bisher unveröffentlichte Arbeiten.
[9]) F. E. Bartell und H. J. Osterhoff, Z. physik. Chem. **130**, 715 (1927).

Zu betonen ist, daß die gezeigten Kurven für die Abhängigkeit der Umnetzungsspannung R von der Zeit t den Ablauf nur schematisch wiedergegeben. Wirklich gemessen ist nämlich nur ein Teil der verwendeten Größen. Nicht exakt verfolgt ist bis jetzt die Änderung des Randwinkels mit der Zeit t. Diese Messung dürfte grundsätzlich allerdings durchführbar sein, wenn dabei auch experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten sind. Überhaupt nicht zugänglich sind dagegen bisher — wie ausgeführt — die Benetzungsspannungen und damit auch die Differenz der Benetzungsspannungen Δj, für welche nur Grenzen angegeben werden können.

Zusammenfassung:

Es ist sicher berechtigt, den Waschvorgang bei öligen Anschmutzungen in einem bestimmten Teile seines Ablaufes als Umnetzung aufzufassen. Die qualitative Übereinstimmung zwischen den theoretischen Ableitungen und den experimentellen Befunden ist durchaus befriedigend. Dagegen ist eine erschöpfende quantitative Behandlung des Vorganges heute noch nicht möglich. Dies beruht mit darauf, daß für die Messung der Benetzungsspannung von völlig benetzenden Flüssigkeiten, zu denen die Waschmittellösungen gehören, noch keine brauchbaren Methoden zur Verfügung stehen.

Es bleibt zu hoffen, daß die noch offenen Probleme des Waschens in der nächsten Zeit eine intensivere Bearbeitung als bisher erfahren und daß damit ein tieferes Verständnis dieses wichtigen Vorganges angebahnt wird.

Diskussionsbemerkungen:

H. Erbring (Köln). Wie dem Herrn Vortragenden sicher bekannt ist, stellen die stalagmometrisch bestimmten Werte für die Größe der Oberflächenspannung nicht die dynamischen Werte dar, sondern es sind dies Mittelwerte zwischen den nach statischen und dynamischen Methoden bestimmten Größen. Bei der stalagmometrischen Methode haben wir es mit endlichen Tropfenbildungszeiten zu tun, die ausreichen, um eine gewisse Besetzung der Oberfläche mit gelösten Kolloidmolekülen herbeizuführen. Bei dynamischer Messung muß jedoch die Oberfläche ständig in Neubildung begriffen sein.

R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.). Wurden schon Beobachtungen gemacht über den Einfluß der Vergangenheit des Faser-Schmutz-Systems? Wahrscheinlich wird doch die Dauer der Berührung von Faser und Ölschmutz die Geschwindigkeit der späteren Umnetzung ähnlich beeinflussen, wie man das von der Umnetzung an Glasoberflächen her kennt.

H. Reumuth (Witten/Ruhr) (mit 1 Abb.). Die überaus gründlichen und theoretisch gut untermauerten Vorstellungen von dem Umnetzungsvorgang nach Kling werfen tatsächlich gewisse Teilvorstellungen vom Ablauf des Waschvorganges, wie wir sie alle bisher hatten, um. Als positiven Diskussionsbeitrag zeige ich eine Mikro-Foto-Serie vom Ablauf des Waschens einer künstlich beschmutzten Baumwollfaser (Waschmittel: Alkylsulfonat im Handelswaschmittel Nabo des Warta-Werkes), welches die Anschauung sichtbar bestätigt.

Die Bildserie bringt insofern auch eine Ergänzung, als nicht nur öliger Schmutz, zur Kugel rückgeformt und dann von der Faser abgedrängt wird,

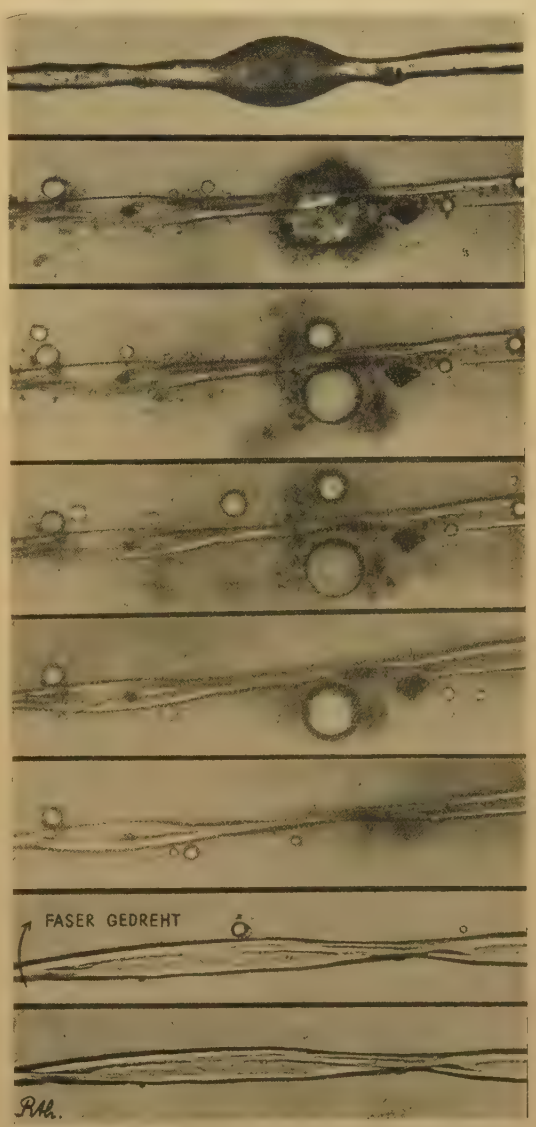


Abb. 1
Der Ablauf des Waschvorganges unter dem Mikroskop
Alkylsulfonat in konfektionierter Einstellung im Handelswaschmittel Nabo
Optische Angaben: Einfache Freibettung auf zwei Glasböckchen auf Objektträger, frei gespannte Fasern, ohne Berührung der Unterlage, kein Deckglas, Zimmertemperatur
Objektiv 10, Okular 10 x, fotografisch weiter vergrößert

sondern als wir als Beschmutzung ein physikalisches Gemisch von Mineralöl, gesiebtem Straßenstaub und Ruß anwandten. Die auf der Faser sitzende „Perle" dieser Schmutzmischung zieht sich auch bei Zusatz der Waschmittellösung zur Kugel zusammen, trennt sich (durch die Baumwolle wie von einem Messer durchschnitten) in zwei verschieden große Teile, die entsprechend der Adam- und Klingschen Vorstellung sofort wieder Kugelform annehmen. Während der Abdrängung von der Faser werden aus dieser Kugel der Pigmentschmutz — Silikate und die organischen Pigmente (Ruß) — auf Grund der Grenzflächenvorgänge herausgeschleudert und letztere deutlich zu Wolken fein verteilter Teilchen dispergiert.

Ebenso interessant ist der Abdrängvorgang eines konusförmigen Pigmentklümpchens seitlich der Kugel, den die Serienbilder deutlich zu verfolgen erlauben. Der einsetzende Spülprozeß entfernt alle öligen und Pigmentverunreinigungen, die bereits in zerkleinerter Form daliegen. Das ganze Waschgeschehnis läuft binnen 2 Minuten ab mit in der Praxis üblichen Konzentrationen, völlig ohne Deckglas — und ohne Objektträger-Berührung der Faser.

Gerade diese, in mehr als hundertfacher Wiederholung bei uns eingeführte, ganz einfache Mikro-Methodik erlaubt einen von zusätzlichen Kapillar- und Adhäsionskräften vollkommen freien Ablauf des eigentlichen Waschgeschehnisses.

Eine Veröffentlichung über Ergebnisse und Methodik solcher Mikro-Waschversuche ist vorgesehen.

W. Kling (Düsseldorf). Zum Thema Umnetzung von Fasern wurden im Hinblick auf die zur Verfügung stehende Vortragszeit nur zwei Aufnahmen gebracht. Weitere Aufnahmen enthalten die zitierten Einzelveröffentlichungen. Das von Reumuth angeschnittene Thema der spontanen Dispergierung wurde in dem Vortrag von v. Stackelberg (dieses Heft Seite 53) eingehend behandelt.

Die Tatsache, daß das Altern einen Einfluß auf die Auswaschbarkeit von Anschmutzungen hat, ist allen Waschmittelchemikern geläufig. Systematische Untersuchungen über diesen Punkt sind jedoch bisher noch nicht veröffentlicht worden.

Durch die Abbildungen 10 und 11 wird das von Erbring Gesagte deutlich gezeigt, nämlich daß bei den üblichen stalagmometrischen Messungen Zwischenwerte erhalten werden.

Aus dem Mikro-Foto-Film-Labor der Imhausen-Forschung, Witten/Ruhr

Phasenkontrast-Mikroskopie

Ergebnisse auf kolloid-chemischen, textiltechnischen und biologischen Anwendungsgebieten

Von H. Reumuth

Mit 10 Abbildungen

Vorwort:

Die Methoden der mikroskopischen Technik, welche nunmehr zur Verfügung stehen, sind außerordentlich mannigfaltig. Die verschiedenen Disziplinen wie Histologie, Physiologie, experimentelle Botanik, wissenschaftliche und angewandte Chemie, z. B. die Textil- u. Faser-Forschung haben ganz spezielle Mikro-Methoden entwickelt, die der Kollege vom Nachbargebiet selten kennt und benutzen kann. Insofern ist die Herausgabe eines „Handbuches der Mikro-Methoden", welches alles Bekannte auf allen Gebieten sammelt, sehr erwünscht. Zwar gibt es verschiedene Handbücher der Mikrotechnik wie „den Romeis" oder „den Maier", aber diese sind jeweils für spezielle Disziplinen geschrieben. Es gibt auch noch keine erschöpfende Zusammenfassung aller Methoden für den speziellen mikroskopischen Bedarf des Chemikers[1]). Unter „Mikro-Methoden" sind übrigens keinesfalls allein die Vorbereitungs- d. h. Präparier-Methoden, sondern auch diagnostische, mikrochemische Färbe-, Quellungs- und Kristallisations-Methoden zu verstehen, und wie eben ausgedrückt, hat jedes Arbeitsgebiet noch zahlreiche speziell angepaßte Methodiken, so z. B. die Textilfaser-Forschung spezielle Bettungsmethoden für Fasern und eine große Anzahl feinphysikalischer Mikro-Methoden für die Dehnungs- und Spannungs-, Knoten-Schlaufen- u. Faser-Rotations-Prüfung usw.

Eine gerade zu übergeordnete Rolle spielt die Wahl der Beleuchtungsmethoden für die Objekte im Mikroskop und — nicht zu vergessen — unter der Lupe. Diese meist stark vernachlässigten Beleuchtungsmethoden sollen in einer späteren Veröffentlichung ausführlicher beschrieben und in ihrem Wert gegeneinander abgewogen werden. Man kann ein mikroskopisches Objekt

1. im sogen. durchfallenden Licht, kurz Durchlicht genannt, wie auch
2. im auffallenden Licht, der sogen. Epi-Beleuchtung,

beobachten. Für beide, Auf- und Durchlicht kennen wir das Hell- und Dunkelfeld, wobei auch die sogen. Schief- oder Schräg-Be-

[1]) Eine knappe Zusammenstellung über die allgem. Anwendung d. Mikroskops für Chemiker bietet A. Herzog „Mikroskopische Bilder für den Chemiker", Zeiss-Nachrichten 2, Heft 5, 6 (1938).

leuchtung des Objektes eine große, meist unerkannte Bedeutung für die Kontrastbildung, die plastische Darstellung hat. Die Verwendung

3. der Polarisations-Mikroskopie ist ebenso auf dem Gebiete der Kristallographie wie dem der Faserstoffkunde sehr wichtig, wogegen die
4. Fluoreszenz-, (Lumineszenz-,) sowie die Ultra-violett-Mikroskopie bisher selten angewandt, erst künftig greifbare Ergebnisse bringen dürfte. Hinzu kommt
5. die Mikro-Fotografie mit Infrarot;

mit Wärmestrahlen kann man nicht in direkter Augenbeobachtung (subjektiv), sondern nur im Umwege über Foto-Spezialplatten Mikro-Objekte untersuchen. Die modernste Mikro-Methodik ist

7. die Elektronen-Mikroskopie.

Es wäre eine Vogel-Strauß-Politik, sich nicht ausführlich mit allen Mikro-, speziell mit den Mikro-Beleuchtungsmethoden, zu befassen; erst die Beherrschung dieser Technik bietet dem Untersucher die Sicherheit bei Klärung praktischer und reiner Forschungsfragen und macht die Mikroskopie in Verbindung mit Photographie und Kinematographie zu einem wertvollen Forschungsmittel auf unserm Arbeitsgebiet. Jedoch bietet keine einzelne Mikroskopier- und sonstige Prüf-Methodik allein ausreichende Sicherheit, um endgültige Schlüsse zu ziehen. Die mikro-technischen Beleuchtungsmöglichkeiten sind außerordentlich vielfältig, fast zu vielfältig, wie es dem wenig Geübten scheinen mag. In Wirklichkeit sind jedoch alle jene Beleuchtungsvarianten überaus willkommen und wichtig. Freilich setzt ihre erfolgreiche und zielbewußte Anwendung gediegene Erfahrung und auch umfangreiches Zubehör voraus; teilweise sind sogar ausgesprochene Sonderapparaturen notwendig. Für die Praktiker unter uns ist auf alle Fälle die Benutzung eines Mikroskops beim täglichen Arbeiten unentbehrlich geworden; der Betriebstechniker z. B. wird sich unter der Last der Betriebs- und sonstigen Laboratoriumssorgen nicht auf die vielen speziellen Methoden einlassen. Jedoch resultiert aus dem Verzicht auf Methodenvarianten eine auf die Dauer enttäuschende Selbstbeschränkung, die die Fülle und Sicherheit der Ergebnisse in Frage stellt. In Unkenntnis mancher Methoden verzichtet der im Gebrauch des Mikroskops nicht allzusehr Geübte unbewußt auf manche schnelle und klare Entscheidung. Mit allen Mitteln sollte deshalb angestrebt werden, die Ausbildung in praktischer Mikroskopie für technische und wissenschaftliche Fachkräfte in jeder Weise auszubauen, worüber sich der Verf. auf Grund einer Tagungsdiskussion*) kürzlich ausführlich äußerte.**) Überhaupt gibt es beim Mikroskopieren eine ganze Reihe von Unterlassungssünden und Fehlern, die noch tagtäglich vom Ungeübten begangen werden, welche ihn am sichtbaren Erfolg beim Mikroskopieren hindern. Als Folge dieser entsteht dann zumeist das falsche Schlußurteil: „Ich kann am Mikroskop doch nichts oder wenig erkennen, es hilft mir nichts, und Mikroskopieren ist überhaupt nur Sache von Spezialisten." Gerade das ist aber falsch. —

Vor nicht allzulanger Zeit ist ein neuartiges — und wie es nunmehr feststeht — grundlegendes Verfahren hinzugekommen:

die Phasenkontrast-Methode

Phasenkontrast-Mikroskopie bedeutet nach einer gewissen Stagnation in der Licht-Mikroskopie einen besonders großen Fortschritt, erfunden oder gefunden in einem Zeitpunkt, als man fest glaubte, es könne keinen wesentlichen Fortschritt mehr geben, oder man diesen allein in der zukünftigen Entwicklung der Elektronen-Mikroskopie erblicken wollte.

Nun sind aber die Ergebnisse mit dieser Methode so erhebliche und seit 1945 so wesentliche Anwendungsfortschritte und Erkenntnisse damit erzielt worden, daß es gerechtfertigt erscheint, das Phasenkontrast-Verfahren*) in seiner Leistung, Anwendungsgebieten u. -Möglichkeiten, Grenzen der Anwendung, Vor- u. Nachteile im Vergleich zu bisher bekannten Mikro-Methoden zu schildern.

Geschichtliches

Der holländische Physiker F. Zernike**) veröffentlichte 1934 ein neues Verfahren zur Erzielung erhöhter Kontrastwirkung an Mikro-Objekten ohne jede Färbung, welches er auf deduktiver Basis gefunden hatte. Zernikes Entdeckung beruht auf den theoretischen Arbeiten und Vorstellungen E. Abbes, des wissenschaftlichen Vaters des Mikroskops und Gründers der C. Zeiss-Stiftung. F. Zernike zeigte die erste praktische Geräteausführung auf der Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft im Okt. 1938 in Darmstadt. Die Jenaer Zeiss-Werke haben dann die wiss. u. techn. Entwicklung eines marktfähigen Instrumentariums durchgeführt. Unter den Händen des (kürzlich verstorbenen) Altmeisters der Mikroskopie A. Köhler und dessen Mitarb. W. Loos und K. Michel ist die „Phasenkontrast-Einrichtung" entstanden. 1943 kamen die ersten Geräte in Hände von Biologen, Medizinern, Bakteriologen und Technikern. Durch freundl. Entgegenkommen des Hauses Carl Zeiss war Verf. sehr frühzeitig in der Lage, bereits Versuchsgeräte auf Probleme der Faserstoffkunde, sowie textil- und kolloid-che-

*) Textil-Chemiker und -Coloristen Tagung V. T. C. C. (Badenweiler April 1949).

) H. Reumuth, 68. Mitteilg., „Mikroskopie ist wichtig; aber wie lernen und wo lehren". Melliand Textilber. **30, 523 (1949).

*) Infolge der Namenslänge empfiehlt sich eine Abkürzung, wofür der Verf. seit Jahren aus Phasen-Kontrast „Phako" gebraucht. (H. U. Zollinger kürzt z. B. versch. med. Veröffentl. Phasenkontrast-Mikroskopie mit „P. M." ab.)

) F. Zernike, Monthly Not. R. A. S. **94, 377 (1934); Physica **1934**, I, 689; Z. techn. Phys. **16**, 454 (1935).

mische Vorgänge anzusetzen. Anfangs interessierten sich Biologen und Bakteriologen bevorzugt für dieses Gerät, während die Technik leider nur vereinzelt und ernsthaft erst vom Jahre 1947 ab von der neuen Methode Notiz nahm und ..... bisher zu wenig Nutzen für sich daraus zog.

Die optischen Grundlagen der Phasenkontrast-Methode sind recht kompliziert; es ist bisher nicht gelungen, eine leicht verständliche Erklärung hierfür zu formulieren, ohne Vektorenrechnung heranziehen zu müssen. Angesichts inzwischen vorliegender Veröffentlichungen berufener Optiker wird bewußt darauf verzichtet, Grundlagen und Theorie des Phasenkontrast-Verfahrens nach F. Zernike zu besprechen. Kurz nur soviel:

Die neue Methode läßt einzelne Struktur-Bestandteile (Details) eines Mikro-Objektes mit Hilfe von Phasendifferenzen des Lichtes erkennbar machen, welche von Natur aus überall dort bestehen, wo das Präparat verschieden dick ist oder wo das Lichtbrechungsvermögen (Brechungsindex) der Details verschieden große Werte hat. Ein Gegenstand ist nur dann sichtbar, wenn er sich in seiner Helligkeit oder in seiner Farbe oder durch beide Momente von seiner Umgebung unterscheidet. Das gilt ebenso für das makroskopische wie für das mikroskopische Sehen. Feine Details sind nur dann erkennbar, wenn sie in einem gewissen Kontrast zueinanderstehen und diesen weisen nur wenige Präparate von Natur aus auf. Zur besseren Sichtbarmachung, also zum Zwecke der Kontrasterhöhung griff man bisher in Biologie, Medizin und Bakteriologie, wie auch bei der technischen Mikroskopie zu künstlichen Behandlungsmethoden, in erster Linie zur Objektanfärbung, wobei man mehr oder minder differenzierte Unterscheidung verschiedenartiger Strukturbestandteile erzielte (Beispiel: Flimmerepithel, Haut, Protoplasma, Kern und Nebenkern einer tierischen Zelle).

Damit keinerlei Mißverständnisse entstehen: Wenn wiederholt Einwendungen gegen Anfärbung von Mikro-Objekten gemacht werden, so ist dies keinesfalls als Kampf gegen bisher bewährte Färbungen*) und andere Objektbehandlungs-Methoden aufzufassen. Die Einschränkung betrifft in jedem Falle die nunmehr unnötige Färbung, welche oft nur aus Gewohnheit und bei Mangel an Kontrast üblich war und Fälle, bei welchen Färbungen zu Artefakten und Nekrose lebender Präparate zwangsläufig führen. Am wenigsten wären diese Einwände angebracht, wenn Mikro-Färbe-Methoden zur histo- und topo-chemischen Diagnostik gehören, wie auf allen medizinischen und unseren eigenen chemischen, kolloid-chemischen und textil-chemischen Gebieten bewährten Färbe-, Quellungs- und Schädigungsnachweis- u. a. Reaktionen. Zur Erfassung solcher, geradezu an die Farbe gebundener Beobachtungen ist die Hellfeld-Durchlicht-Methode die gegebene (wobei man zur Erzielung des Optimums mit geringer Abblendung der sogen. Aperturblende arbeitet). Wir bemühen uns seit Jahren, beispielsweise die coloristischen Vorgänge, Sitz und Verteilungsgrad von Farbstoff, dessen Diffusion und Eindringung in Fasern, Garne und Gewebe mit allen Mitteln der Färberei- und Mikroskopier-Technik zu verfolgen und dies auch mit Hilfe von Colorfilmen möglichst farbgetreu aufzunehmen. Das Phasenkontrast-Verfahren hat andere Anwendungsbereiche; es ist eine hochwertige neue Methode, welche bewährte andere ergänzt, aber keinesfalls ausschließt oder verdrängt.

Andere Maßnahmen in Richtung Kontrasterhöhung, besonders auf unserm textil-mikroskopischen Anwendungsgebiet verbreitet, sind Quellung, Schrumpfung, die teilweise bzw. völlige Lösung, Anlösung oder „Anätzung" der Objekte (Beispiel: Zellulosefasern in Cuoxam o. a. Cu-Komplexsalzlösung[2])) oder ein wiederholter Wechsel von Quellung und Schrumpfung zwecks Strukturlockerung aus einem ursprünglichen Verband (Beispiel: Wollfaser[3])). Auch auf solche Weise kann man einen erhöhten Kontrast erzielen. Aber alle diese Kunstmaßnahmen haben neben erheblichen Vorteilen auch große Nachteile; sie bringen sekund. Veränderungen; lebendes Material wird oft durch Färbungen, meist auch durch Quell-Reagentien abgetötet. Die Beobachtung im Lebendzustand wird gestört bzw. unmöglich. Es bilden sich „Artefakte", d. h. unnatürliche, keineswegs der ursprünglichen Struktur- und Masse-Verteilung entsprechende Kunst-Verbildungen, welche uns diesen oder jenen Befund geradezu vortäuschen können. Das Bild, das uns das Mikroskop vermittelt, kann also u. U. ein vollkommen falsches sein. Solchen Artefakten auszuweichen, schnell und sicher Unverändert- und Lebendbeobachtungen durchzuführen, ist einer der größten Vorteile des neuen Phasenkontrast-Verfahrens.

Die Wirkung des Phasenkontrast-Verfahrens

Es geht alles darum, erhöhten Kontrast, d. h. Unterschiede innerhalb des Objektes und zu dessen Umgebung, zu erzeugen. Durch Phako können wir erstmalig ein Objekt topographisch richtig erfassen, richtig „dick und dünn", „hoch und tief", „erhaben und gebuchtet" unterscheiden. Das ist nicht zu verwechseln mit Verbesserung der Schärfentiefe, sondern es handelt sich um die Verbesserung der raumrichtigen Erfassung. Ganz besonders eignet sich Phako für sehr dünne, zarte, schleimige Objekte; infolgedessen ist es auf dem Gebiet der Kolloidchemie, der Faserstoffe, bei Beobachtung von halbopaken Massen, von Kunststoffen, Wasch- und Textilhilfsmitteln in ihren smektischen Phasen außerordentlich nützlich. Phako ist zweifellos einer der größten Fortschritte der Mikroskopie, seit Einführung der Ultra-(Dunkelfeld)-Mikroskopie, welche s. Zt. zu einem tiefen Vorstoß ins Kolloidgebiet verhalf; Phako vermeidet optisch bedingte Über-

*) Über die Färbe- und sonstigen histolog. Techniken existiert eine überaus umfangreiche Literatur; eine gute Zusammenstellung gibt K. Zeiger, „Physiko-chemische Grundlagen d. histologischen Methodik" [Band 48 der Wissenschaftl. Forschungsberichte"] (Dresden 1938).

[2]) H. Reumuth (31. Mittlg.) „Der histolog. Aufbau der Baumwollfaser im Mikrobild und das Verhalten der Baumwollcuticula in der Beuche und Bleiche", Klepz. Textil-Z. **40**, 401—404 (1937).

[3]) H. Reumuth (37. Mittlg.) „Mikro-Anatomie der Wolle", Mell. T. **23**, 1—6, 53—58 (1942).

strahlungen und Verzerrungen, welche gewisse Beleuchtungsmethoden mit sich bringen; es bietet die bisher beste Kontrast-Steigerung an ungefärbten Objekten. Natürliche oder künstliche Färbungen sind für die Bilderzeugung mit Phako nicht etwa förderlich, sondern hinderlich. Für die Vital-Mikroskopie anstelle post-mortaler Beobachtung bedeutet Phako geradezu Erlösung von zahlreichen Beschränkungen, Artefakt-Bildung und von zeitraubenden Präparier- und Färbe-Vorgängen; dies ist offenbar vorerst nur Einzelnen in ihrer ganzen Bedeutung bekannt.

Das Phasenkontrast-Gerät

Die bei Carl Zeiss entwickelte Zusatz-Apparatur besteht aus einem speziellen Phasenkondensor, welcher eine mechanische Haltevorrichtung für eine Revolver-Scheibe besitzt, die mehrere auf die Objektive abgestimmte Ringblenden trägt. Erforderlich ist ein Satz spezieller, mit „PH" eingravierte Objektive der Eigen-Vergrößerungsstufen 10, 20, 40 und 90, (letzteres als Öl-Immersion). Jedes der Objektive enthält, jeweils auf einer anderen inneren Linse aufgetragen einen erhabenen Ring bestimmter optischer Eigenschaften, den maßgebenden phasenverschiebenden Ring, das Phasenplättchen genannt. Auf dieses Phasenplättchen im Objektiv wird bei Einhaltung bestimmter Beleuchtungsordnung die dazu passende Ringblende im Kondensor-Revolver scharf abgebildet und zur Deckung gebracht. Hierzu ist ein sogen. „Hilfsmikroskop" notwendig, welches äußerlich einem großen Okular ähnelt, jedoch aus Okular- und Objektiv-Linse besteht, also ein wirkliches zusammengesetztes Mikroskop ist. Nach Entfernung des regulären Okulars wird dieses Hilfsmikroskop in den Tubus eingeführt und nach genauer Abstimmung und Deckung von Phasenplatte und Phasenring tritt der optimale Phasenkontrast auf. In einer Sonderform des Mikroskops, dem sogen. Lumipan Lp von Zeiss, wird das Phasen-Kontrast-Verfahren in anderer Weise mechanisch realisiert. Hier wird ein in der oberen Leuchtfeldblende liegender Phasenring von konstantem Durchmesser mit Hilfe des pankratischen (allanpaßbarem) Kondensors auf das Phasenplättchen innerhalb des Objektivs abgestimmt und zentriert. In Bezug auf technische Einzelheiten sei auf das Schrifttum der beiden Herstellerwerke Carl-Zeiss-Jena und R. Winkel GmbH. (Winkel-

Abb. 1
Auxospore der Diatomee Melosira

Zeiss-Werk Göttingen[4]) hingewiesen. Letztgenannte Firma bringt neuerdings ein gut ausgereiftes Gerät auf den Markt mit den Objektiven PH 8, 42 und 90 HJ. Dort auch erschöpfende Literaturliste.

Leistungen und Anwendungsgebiete von Phasenkontrast

Beginnen wir mit Bildbeispielen aus biologischen Anwendungsgebieten, so wollen wir vergleichshalber ein- und dasselbe Objekt in zwei verschiedenen Beleuchtungsmethoden nebeneinander darstellen.

Abb. 1 zeigt eine Auxospore, die geschlechtliche Fortpflanzungsspore lebender Diatomeen. In Vitaldarstellung werden Chromosomen und Kerne, sowie die Chromatophorenplatte durch Phako hervorragend erfaßt, während die Hellfeldbeobachtung eigentlich nur Konturen wiedergibt. Im Falle Hellfeld müßte man eigentlich differenziert färben, während das Phako auf den ersten Blick am ungefärbten Objekt mit stärkstem Kontrast unter Hervortreten der Details lediglich auf Grund verschiedener Lichtbrechung der verschiedenen Protoplasma- und Kern-Bestandteile reagiert. Man ver-

[4]) Zeiß-Druckschrift „Phasenkontrast-Einrichtung, Beschreibung und Gebrauchsanweisung G 11, 304, 1 (1934) und die bebilderte Broschüre von R. Winkel GmbH. „Phasenkontrast" mit Literaturverzeichnis (Göttingen 1949).

gleiche die optische Erfassung der Kerne! Gerade lebende Objekte bieten den stärksten Eindruck und demonstrieren den großen Fortschritt in der Vital-Mikroskopie. Die Proto-Zoologie ist ein wesentlicher Nutznießer dieses Fortschrittes:

Abb. 2 zeigt Paramaecien, in der oberen Reihendarstellung als Serien-Mikro-Fotografien bei einer Zellumgruppierung und in der unteren Reihe die Arbeit der pulsierenden Vakuole. Im Vortrag konnten noch eine ganze Reihe weiterer biolog. Lebend-Aufnahmen z. B. vom Bewegungs- und Verdauungsvorgang der Amöben gezeigt werden, Keimungs- und Sporen-Sprossungsvorgänge an Hefen, die Entwicklung des Penicillin-Erzeuger-Pilzes Penicillium notatum Westling usff., Bilder die aus Raumgründen nicht gedruckt werden können.

Auf medizinischen Anwendungsgebieten ist der Einsatz von Phasenkontrast außerordentlich von Nutzen, aber noch benutzen es wenige. Im Vortrag konnten nur wenige Bild-Beispiele zur Vorführung gebracht werden. Die Lebend-Beobachtung eines Flimmer-Epithels, nekrotische, cytologische Vorgänge — Ascites tumor und andere Beispiele aus der Krebsforschung — und die Erfassung von Chondrosomen-„Garnituren" in lebenden Zellen. Wer sich über die Wirkungsweise von Phasenkontrast für solche Gebiete besonders interessiert, der möge nur einen einfachen Zahnbelag-Abstrich vom eigenen Speichel anfertigen und sich im Phako das Gewimmel der Bakterien, Spirillen, Sarcinen usw. betrachten, deren lebhafte Bewegung sogleich die überlegene und überaus einfache Art des Phako demonstriert. Nur ein Beispiel für die bedeutsame Anwendung von Phako auf bakteriologischen und mykologischen Gebieten[5]) möge Abb. 3 eine Bakterien-Kolonie kennzeichnen. Es handelt sich hier um bakterielle Infektion eines Seifen-Gels, dessen Blättchen-Struktur im Hintergrund sichtbar ist. Mit dem letzten Beispiel haben wir bereits kolloid-chemisch interessante Gebiete betreten. Seifen, Invertseifen und die ganze Klasse synthetischer Wasch-, Emulgier- usw. Hilfsmittel sind außerordentlich interessante Lehrbeispiele für den Einsatz von Phako. Die Abb. 4 und 4a stellen Seifenkristalle aus Mischseifen, vorwiegend auf Basis Natrium-Stearat, dar. Auf Hellfeld-Darstellung wurde verzichtet; sie würde im wesentlichen nur die Konturen zeigen. Im Phako dagegen erweisen sich die Seifenkriställchen Abb. 4 als stark rand-korrodierte Plättchen, welche teilweise übereinander geschichtet liegen; bei einigen sehen wir Hohlräume im Innern.

Abb. 4a zeigt dieselbe Seifen-Grundmasse, jedoch unter Zusatz eines Hautschutzstoffes, dessen schutz-kolloide Wirkung sich indirekt bereits deutlich an den glatten Kanten-Formen zu erkennen gibt; die typischen Anätzungs- bzw. Korrosions-Formen der Seifen-Kristalle, wie im Bild 4, sind verschwunden und zusätzlich erkennen wir, daß eine feine, schleimartige Verteilung fein-disperser Seifen-Massen vorliegt, ebenfalls Auswirkung des Schutzkolloides. (Die Aufnahmen sind zwei Belegbilder einer großen Vergleichsserie; es handelt sich um mit wenig Wasser angeteigte Rasierseifenkremes*) und Imhausen-Hautschutzstoff 0 48 G).

Wie bereits betont, spricht Phako besonders auf feine Gel-Strukturen und schleimartige Massen an, sofern diese in dünner Schicht vorliegen! Es gehört also große Präpariersorgfalt dazu, auch Sorgfalt in Bezug auf Vermeidung von „Artefakten" in dem Sinne, daß durch übermäßigen Druck nicht sekundäre Erscheinungen zur Beobachtung kommen. Durch Druck beispielsweise auf dem Deckglas können wir aus ganz regelmäßig verflochtenen Seifen-Gel-Fäden stark veränderte Bilder, wie die Abb. 5 erhalten, das Gel einer erkalteten Mischseife auf Kokosöl-Fettsäure-Basis einer Kernseife des Handels*).

Abb. 6 stellt ein Gel von Natronseifen aus gereinigten synthetischen Fettsäuren**) dar. Das Bild erfaßt die zartesten Linien der unter 1 μ dicken Gelfäden und ihre Verzweigungen, welche in ein dazu etwa 80° gewinkeltes Gel-Fadensystem übergeht.

Abb. 7. Noch interessanter ist die Darstellung von Seifenkristallen bzw. Gelen, welche außerordentlich den Ganglinien-Zellen tierischer Gewebe ähneln und die — richtige Präparation vorausgesetzt — spielend leicht, ohne jede Vorbereitungsmaßnahme durch Phako erfaßt werden können. Das Gebiet der Mikroskopie von Seifen ist für den Kolloid-Chemiker interessant genug, um noch ein Beispiel bringen zu können: den Kristallisationsvorgang, Erkalten der Seifenlösungen, welche unter ganz leichter Er-

[5]) H. Knöll, „Zur Anwendung der Phasenkontrast-Mikroskopie in der Bakteriologie" Zeiß-Nachrichten **5**, 38—53 (1944).

*) Herstellerwerk: Märkische Seifen-Industrie (Warta-Werk) Witten/Ruhr.

**) Herstellerwerk: Imhausen & Co., GmbH., Chem. Fabrik, Witten/Ruhr.

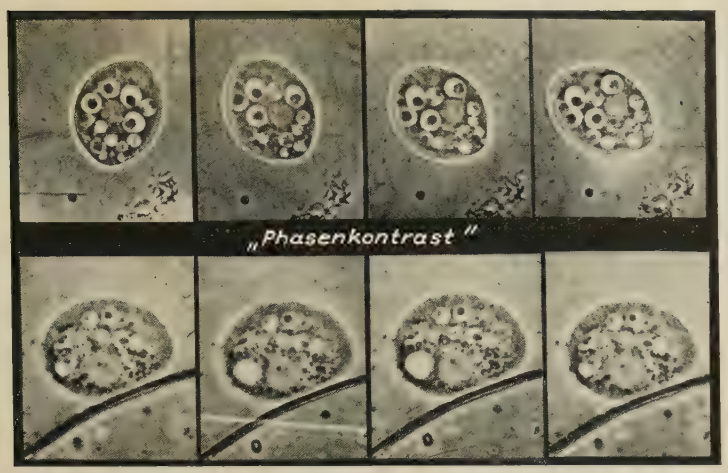


Abb. 2 Lebende Pantoffeltierchen (oben) Zellengruppierung (unten) Arbeit der pulsierenden Vakuole

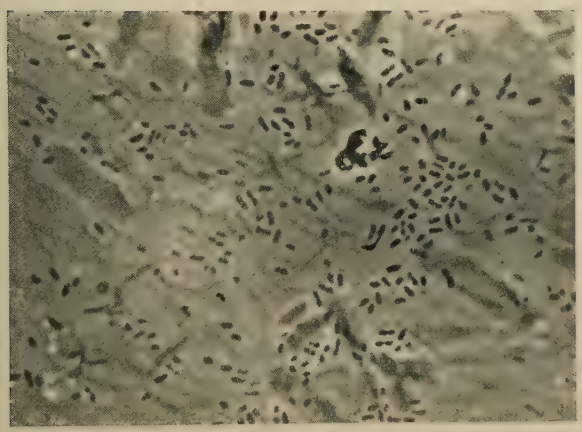


Abb. 3
Phasenkontrast-Mikro-Aufnahme: Bakterienkolonie. Nicht identifizierte Species an der Oberfläche einer technischen Seife nach 3-tägigem Stehen im Labor. PH 40, Foto-Okular $J2_1$ Leica-Aufnahme

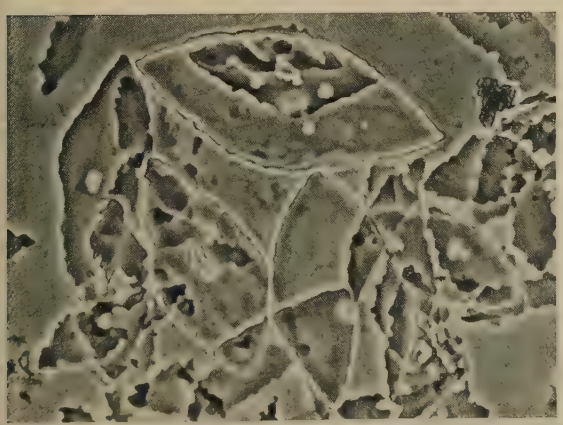


Abb. 4
Rasierseifen-Krem + Spur Wasser unter Deckglas. Produkt ohne Schutzkolloid. Phako-Aufnahmen mit Leica. PH 20, Foto-Okular 12, Aufsatzkamera Miflex (Zeiss).

Abb. 5 Phasenkontrast-Aufnahme: Seifen-Gel, technische Mischseife. Verbildung der präparierten Gel-Fäden-Lage durch stattgefundene Pressung auf dem Deckglas, Querfaltung wie Muskelbänder. PH 20, Foto-Okular 12 →

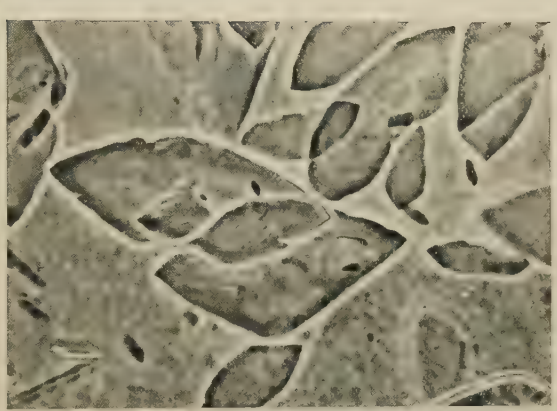


Abb. 4a Wie Abbildung 4, jedoch Produkt + Imhausen-Hautschutzstoff als Schutzkolloid (vergleiche Text)

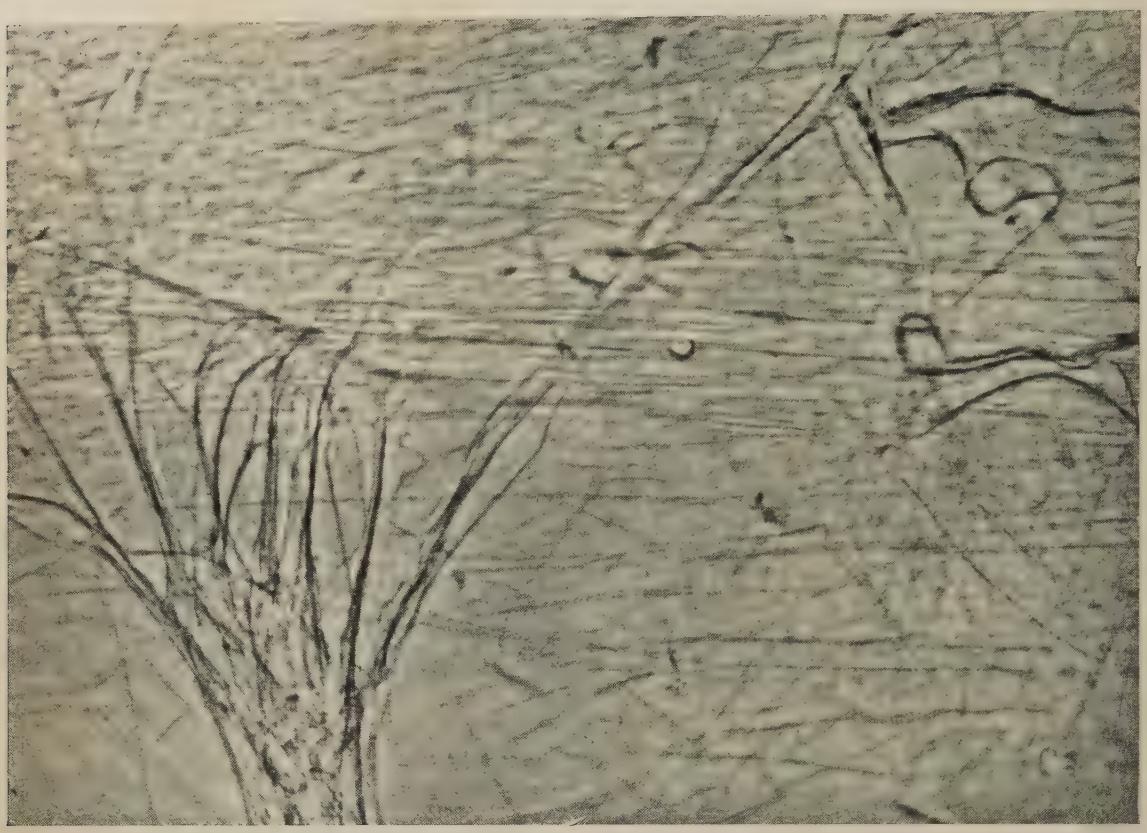


Abb. 6
Verzweigte Gel-Fäden-Systeme aus technischen Na-Seifen gereinigter synthetischer Fettsäuren (Imhausen). PH 20, Foto-Okular 12. Mikro-Aufsatz Miflex (Zeiss) + Leica

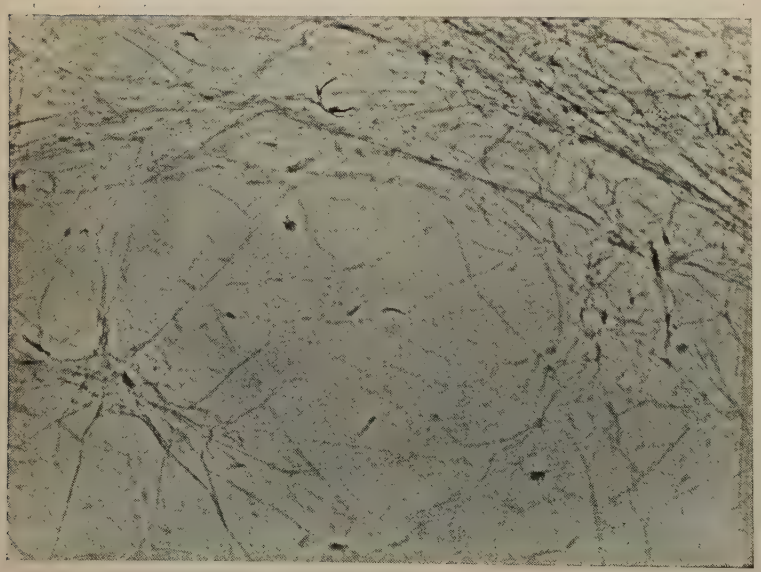


Abb. 7
Ganglion-ähnliche Kristallisations- und Verzweigungszentren in technischen Seifen-Lösungen. PH 20, 12×

klärung vor sich gegangen ist. Es handelt sich um ein Gel aus technischer Kernseife. Die Nadelbüschel Abbild. 8 zeigen polar-gerichtete cilienartige Formen; unten ein Seifenplättchenkristall, der in fibrilläre Enden übergeht (Pfeil).

Speziell in der Wäschereiforschung interessiert seit Jahren das Problem des örtlichen Sitzes und der Haftkräfte des Schmutzes auf Fasern; bis vor kurzer Zeit haben es alle Fachkollegen für unmöglich erklärt, den feinsten Anteil (natürlich oder künstlich aufgebrachten) Schmutzes besonders aber den „rückgestürzten" Schmutz nach durchgeführten Waschgän-

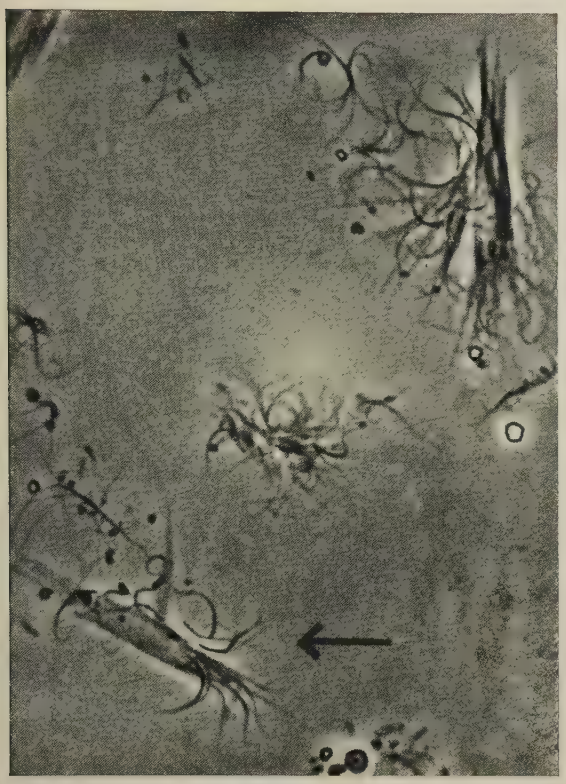


Abb. 8
Seifenkriställchen. PH 40, 12 x, vergleiche Text

gen in der Größenordnung 0,1 bis 1 μ mikroskopisch richtig erfassen zu können. So bot z.B. die topographisch richtige mikroskopische Darstellung des Schmutzes auf Fasern (aus Kragen und Manschetten) allergrößte Schwierigkeit, dies auch nach Wahl angepaßter Bettungsmittel mit ausgewähltem Brechungsexponenten und durch Anwendung von Spezial-Oberflächen-Mikromethoden[6]). Jetzt nach Hinzuziehen des Phako sind wir sehr wohl in der Lage, uns genauestens über Verteilungsform und Sitz auch dieser feinsten Schmutzteile Kenntnis zu verschaffen[7]). Im Vortrag hatte Verf. Gelegenheit, eine große Zahl Bilder aus der textil-wiss. Anwendung des Phako zu zeigen: Einfluß von Bettungsmittel und Bettungsmethoden, Abhängigkeit von dem Brechungsindex, a) der Faserstoffe, b) der Bettungsmittel auf die Darstellung und Erfassung von äußeren Ablagerungen und echten Inkrustationen an Leinen, Baumwolle, Kunstseiden- und Zellwollfasern. Auch über Quellvorgänge und Anlösen von Fasern wurden Bildbeispiele im Hellfeld, Phako und im Dunkelfeld vorgeführt, deren Widergabe hier nicht möglich ist.

Phasenkontrast ist ebenfalls wertvoll zur Erfassung von Oberflächen-Einzelheiten wie auch von Details (Einlagerungen, Hohlräumen, Störstellen) im Innern von Kunstfasern Es stellt sich heraus, daß die leider noch allgemeingültige Annahme, daß Kunstfasern optisch homogene Gebilde seien, irrtümlich ist. In mehreren Textil-Fachveröffentlichungen des Verf. (Fußnote 7) befinden sich viele Phako-Bildbeispiele von Silikat-, Kalk- und Magnesia-Ablagerungen in Viskose Zellwollen auch in Kupferseide nach wiederholt durchgeführten Wäschen, ferner eine Beschreibung des Auflösungsvorganges solcher Fasern in Cuoxam. Besonders interessant waren die Ergebnisse großer Untersuchungsserien an Kupferzellwollen, die nach Einlagerung anorganischer Silikat- und Phosphat-Substanzen starke Zerklüftung der Fasern erfahren hatten und dann deutlich den reticulär-fibrillären Feinbau demonstrierten. Solche Ergebnisse decken sich in Bezug Faser-Hohlraumfüllung mit den Ansichten von Frey-Wyssling, der durch Einbau von metallischem Silber in native Zellulosefasern ähnliches beobachtet hatte[8]).

Abb. 9 demonstriert in der unteren Mikro-Phako-Aufnahme (aus zwei Leica-Mikro-Aufnahmen zusammengesetzt) den Nachweis des örtlichen Sitzes von Schlichte auf Textilfasern (ohne jegliche Färbung mit Sudanrot oder jodhaltigen Reagentien, rein auf Basis opt. Kontrast). Der obere Teil des Bildes stellt die Erfassung des Zerspleißungsvorganges einer Viskose dar. Hier gilt besonders das im Anfang Angedeutete: raumrichtige Erfassung, die Unterscheidung, ob ein Detail hoch, also erhaben, oder vertieft im Objekt liegt. Die angespleißte Viskose-Kunstseidenfaser zeigt an einer Stelle

[6]) „Faseroberflächenstud. I" (m. H. Schwerdtner), H. Reumuth-Z. ges. Textilind. (Klepzig) **39** 12—18 (1936); **39**, 612—617 (1936); Kunstseide und Zellwolle **19**, 247—260 (1937). — VDI-Zschr., **80**, 1563—1565 (1936). — Klepzigs Textil-Z. **40**, 509—520 (1937); **41**, 306—318 (1938). — Mikrokosmos (Stuttgart), **13**, 121—128 (1939). — Kunstseide und Zellwolle (Jentgen) **21**, 286 bis 296 (1939). — Melliand T. **22**, 8 (1940).

[7]) H. Reumuth, Zeiss-Nachr. **5**, H. 6, 229 bis 252 (1945); Textile Res. J. **17**, 69—81 (1947); Kunstseide u. Zellwolle (Jentgen), **1950**, Jan. u. Febr. Hefte.

[8]) Frey-Wyssling, „Submikroskopische Morphologie d. Protoplasma", Protoplasma Monographie **15** (1938); Frey-Wyssling, „Ultramikroskopische Untersuchung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen", Zeitschr. „Protoplasma" **27**, S. 563—71 (1937).

Abb. 9
Viskose-Kunstseiden (oben) Beginn der Faserspleißung, (unten) Belag durch Druckverdickung — Phasenkontrast

ein deutliches Herausreißen von Fibrillengruppen aus der „hohen Rippe" und (links) ein scharf begrenztes Abspleißen aus einer weiteren hohen Rippe. Es ist mit wenigen Worten nicht möglich, gerade die Feinheiten und Folgerungen aus solchen Feststellungen im einzelnen zu besprechen, weshalb auf Textil-Fachveröff. d. Verf. (Fußnote 7c) verwiesen sei.

Zwei Bildbeispiele aus der Textildruckerei bilden den Abschluß unter Hinweis darauf, daß schleimige Massen besonders dankbare Objekte für Phako sind, wogegen andere Mikro-Verfahren recht unbefriedigende Teilbeobachtungen zulassen. Verdickungsmassen für den Textildruck sind typische Beispiele hierfür. Ohne jede Färbung und sonstige Kunstmaßnahme ist mit Hilfe des Phako eine große Steigerung der Kontraste nur auf Grund verschiedener Dicke und Dichte der Substanzen zu erzielen und direkt aus den Bildern in Schwarz-Weiß-Werten abzulesen.

Die Abb. 10 demonstriert eine reine Traganthverdickung aus der Praxis. Besonders treten die Zellhäute hervor, welche bei norm. Hellfeld-Beobachtung, auch bei schräg durchfallendem Licht nur mit Mühe zu beobachten sind.

Die Möglichkeiten für den Einsatz der Mikroskopie, speziell ihres neuesten Zweiges, der Phasenkontrast-Methode, ist auch nicht annähernd erschöpfend darstellbar. Auf dem Gebiet der Kolloid-Chemie werden sich die Auswirkungen des Phako wohl erst nach einiger Zeit zeigen.

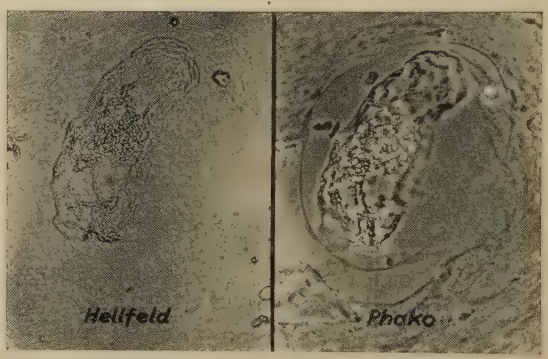


Abb. 10
Textil-Druck-Verdickung. Traganth 60/1000

Trotz des im Vorwort Gesagten erscheint wichtig, nochmals betont darauf hinzuweisen, daß die Anwendung des Phasen-Kontrast-Verfahrens niemals die anderen Mikroskopier-Verfahren unnötig macht, ausschaltet oder verdrängt. Der Verf. hat sich und seinen Mitarb. zur eisernen Regel gemacht, Objekte nacheinander im Hellfeld, zentrisch und schräg gegebenenfalls auch im

Dunkelfeld, in jedem Falle auch im polarisierten Licht und im Phako zu untersuchen. Erfahrung und Gefühl entscheiden, wo das Optimum liegt.

Nachteile des Phasenkontrastes

Den erheblichen Vorteilen stehen einige Nachteile gegenüber. Phako setzt eine peinlich erfüllte Beleuchtungsanordnung nach A. Köhler voraus, d. h. Lichtquelle, Leuchtfeldblende, Mikroskop-Spiegel oder Prisma müssen in ein ganz bestimmtes optisches Verhältnis gesetzt werden. Bei einmal zentriertem Kondensor müssen sich Phasenring und — Platte peinlich genau decken; versucht jemand, diese Regeln zu umgehen, resultiert nur eine große Enttäuschung. Dikkere Objekte als etwa 10 bis 20μ sind ungeeignet bzw. erschweren die Anwendung des Phasen-Verfahrens. Als Nachteil beobachten wir „helle Höfe" um die Objekte herum. Das Phasen-Kontrast-Verfahren spricht eben nur auf feine, bzw. dünnschichtig-liegende Objekte an. Die Erfahrung lehrt jedoch bald, daß man auch ein Objekt vom Durchmesser 60μ, z. B. eine gröbere Kunstseidenfaser, wenigstens zu einem Teil mikroskopisch gut erfassen kann, wenn man sie, entweder zu einer Hälfte optisch ausschaltet, was durch spezielle Oberflächenbettung, z. B. durch R-O-X (siehe Fußnote 6) gelingt, man demnach eine Faser von 30 μ Durchmesser vor sich hat, oder aber eine seitlich liegende Einzelrippe zum alleinigen Objekt nimmt, welche beispielsweise nur 6 bis 10 μ Dicke hat. Manche Objekte scheiden auf Grund ihrer natürlichen Struktur und Farbe aus, völlig stark gefärbte Objekte.

Jeder, der mit der neuen Methode zu mikroskopieren beginnt, wird erstaunt sein, daß er ganz ungewohnte, „bleigraue" Bilder erhält. Erst nach einigen systematischen Arbeiten, besonders an sonst gewohnten Objekten, findet man sich jedoch schnell zurecht.

Nach dem neuen Verfahren sind auch bereits beachtenswerte, wiss. Mikro-Filme gedreht worden. Auf biologischem Gebiet von Kurt Michel über Meiose lebender Spermatozoen[9]), auf Kolloid-Gebiet vom Verf. „Vorgänge in chemisch reinen Seifenlösungen" und „Synthetische Schmierstoffe". Aus diesem letzteren Film wurde am Schluß des Kongreß-Vortrages in Wiesbaden ein kleiner Teil als Schmalfilm vorgeführt. Der Inhalt dieses Filmes soll in einer gesonderten Veröffentlichung über kristallisierte Zustände in Wasch- und Schmiermitteln beschrieben und bebildert werden.

[9]) K. Michel, Zeiss-Nachr. **4**, 236—251 (1943); K. Michel, „Die Reifeteilungen (Meiose) bei der Spermatogenese der Schnarrheuschrecke (Psophus stridulus L)." Beiheft zu dem Hochschulfilm C 433/1944 der Reichsanstalt für Film und Bild in Wissenschaft und Unterricht (Berlin 1944).

Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn

Spontane Emulgierung infolge negativer Grenzflächenspannung*)

Von M. v. Stackelberg, E. Klockner und P. Mohrhauer

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1949)

Infolge der Grenzflächenenergie sind kolloiddisperse Systeme thermodynamisch instabil gegenüber grobdispersen Systemen. Die heute meist anzutreffende Anschauung ist die, daß die elektrische Ladung der dispersen Teilchen einen „Energieberg" errichtet, der rein kinetisch die Koagulation verhindert. Die kolloiden Systeme sind hiernach zwar mehr oder weniger beständig (kinetisch), aber sie sind instabil (thermodynamisch).

Es ist aber schon 1897 von van't Hoff[1]) die Vermutung ausgesprochen worden, daß kolloide Systeme ihre Beständigkeit einer negativen Grenzflächenspannung verdanken könnten. Danach könnten solche Systeme auch thermodynamisch stabil sein. Dieser anfänglich viel diskutierte Vorschlag wird heute meist auch für lyophile Systeme abgelehnt, so z. B. von Freundlich[2]).

*) Der Inhalt der nachfolgenden Arbeit geht in einigen Punkten über das in Wiesbaden Vorgetragene hinaus, teilweise infolge von durch die Diskussion gegebenen Anregungen.

Ursache für eine solche grundsätzliche Ablehnung des van'tHoffschen Gedankens sind wohl vor allem folgende Umstände:

1. Es ist bisher noch kein System mit einer negativen Grenzflächenspannung (γ) nachgewiesen worden, (wenn man von dem Fall einer durch gewaltsame elektrische Aufladung bewirkten Dispergierung absieht).

2. Sollte eine negative Grenzflächenspannung vorliegen, so müßte die Dispergierung spontan immer weiter fortschreiten bis eine molekulare Dispersion erreicht ist.

3. Ferner kann darauf hingewiesen werden, daß alle kolloiden Systeme, die nicht von der molekulardispersen, sondern von der grobdispersen Seite her dargestellt werden, unter Energiezufuhr (Schütteln, Ultraschall, Lichtbogen) entstehen.

4. Schließlich hat Volmer[3]) darauf hingewiesen, daß die Kugelform, die man bei Emulsionströpfchen stets beobachtet, ohne positive Grenzflächenspannung nicht zu erklären sei.

Nachweis der negativen Grenzflächenspannung

Es soll zunächst gezeigt werden, daß es sehr einfach herzustellende Zweiphasensysteme gibt, die infolge einer negativen Grenzflächenspannung eine spontane Emulgierung erleiden.

Überschichtet man in einem Reagenzglase eine Pufferlösung*) vom p_H 9 bis 12 oder eine ungepufferte alkalische Lösung**) (NaOH, Na_2CO_3) vom p_H etwa 12 mit Paraffinöl, das 10% Ölsäure oder Stearinsäure enthält, dann setzt von der Grenzfläche aus — sowohl nach unten wie auch nach oben — sofort die Bildung einer trüben Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsion ein.

Es ist schon lange bekannt, daß die Grenzflächenspannung eines fettsäurehaltigen Öles gegen eine wäßrige Lösung stark absinkt, wenn man das pH dieser Lösung erhöht. Aber es ist uns keine Angabe darüber bekannt, daß in einem bestimmten p_H-Bereich der Wert der Grenzflächenspannung unter Null sinkt. Wir sagen p_H-Bereich, denn bei noch höherem p_H wird die Grenzflächenspannung wieder positiv und ansteigend, wie dies Abb. 1 zeigt.

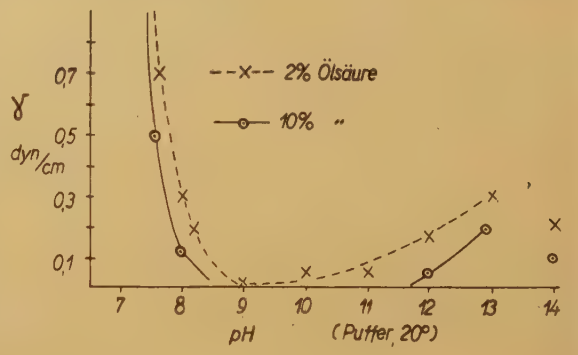


Abb. 1
Grenzflächenspannung von ölsäurehaltigem Paraffinöl gegen wäßrige Pufferlösungen in Abhängigkeit vom p_H.

Die in dieser Abbildung als Ordinaten eingetragenen Grenzflächenspannungen wurden „stalagmometrisch" gemessen. Das Traubesche Stalagmometer ist freilich aus zwei Gründen für diese Messungen unbrauchbar. Einmal muß die Zuflußgeschwindigkeit der tropfenden Flüssigkeit sehr klein und regulierbar sein. Andrerseits muß man, um bei sehr kleinen Grenzflächenspannungen reproduzierbare und auswertbare Tropfengrößen zu erhalten, sehr kleine Austrittsöffnungen benutzen. Zudem wurde, weil sich dies als besser erwies, die leichtere Flüssigkeit, das Öl, in das Stalagmometer gefüllt; die Tropfen mußten demnach in der wäßrigen Lösung aufsteigen. Das „Stalagmometer" bestand daher aus einem dünnen graduierten Glasrohr, das am unteren Ende einen feinregulierbaren Glashahn besaß, und unter diesem ein Glasrohr, das zu einer feinen, senkrecht nach oben umgebogenen Spitze ausgezogen war. Aus der in die wäßrige Lösung eintauchenden Öffnung von 0,336 mm Durchmesser traten dann die Öltröpfchen nach oben aus. So konnten noch Grenzflächenspannungen bis 0,1 dyn/cm hinab gemessen werden. Dabei wurden die Tröpfchen mit einer Lupe beobachtet, ihr Volumen am graduierten Glasrohr abgelesen. Die Grenzflächenspannung γ ergibt sich aus diesem Volumen V nach

$$\gamma \cdot 2\pi r = V \cdot \Delta\varrho \cdot 981,$$

wenn $\Delta\varrho$ der Dichteunterschied der beiden Flüssigkeiten und r der Radius der Kapillarenöffnung ist, und zwar der innere, da der Tropfen am inneren Lumen hing, also die

*) Als Puffer wurde meist der bis p_H 12 reichende „Universalpuffer" von Teorell u. Stenhagen[4]) benutzt, bestehend aus H_3PO_4, H_3BO_3, Zitronensäure, NaOH (im Ganzen 0,2 n) und wechselnden Zusätzen von HCl. Für höhere p_H-Werte benutzten wir NaOH-Lösungen. — Verschiedene Puffer mit gleichem p_H verhalten sich etwas verschieden. Auch die Konzentration (Ionenstärke) spielt eine Rolle.

**) Bei ungepufferter Lösung muß das p_H höher sein, weil an der Grenzfläche durch die Fettsäure OH-Ionen verbraucht werden.

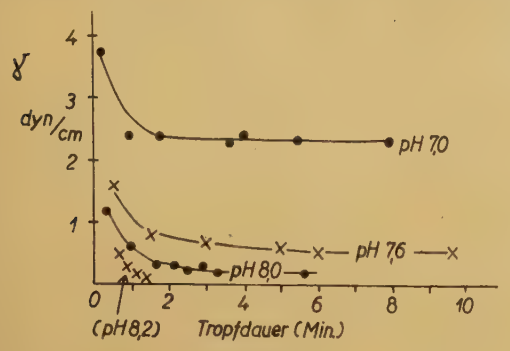


Abb. 2
Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Tropfgeschwindigkeit. (Bei Paraffinöl mit 10% Ölsäure gegen Puffer bei 20°)

Grundfläche der Kapillare nicht benetzte*). Die Anordnung wurde mit Systemen bekannter Grenzflächenspannungen (z. B. Wasser/Butanol) geprüft.

Bei Systemen mit grenzflächenaktiven Bestandteilen ist bekanntlich ein sehr langsames Anwachsenlassen des Tropfens wesentlich, da der grenzflächenaktive Stoff Zeit haben muß, um an die sich bildende neue Grenzfläche heranzudiffundieren. Daher wurden in jedem Falle Bestimmungen des Tropfenvolumens bei einer Anzahl verschiedener Tropfzeiten durchgeführt. Wie Abb. 2 zeigt, wird das Tropfenvolumen und demnach auch γ erst dann konstant, wenn die Tropfzeit über 1 bis 2 Minuten beträgt. So erhaltene Grenzwerte von γ sind in der Abb. 1 eingetragen.

In dem p_H-Bereich 9 bis 12 läßt sich bei 10% Ölsäure**) im Paraffinöl keine Grenzflächenspannung bestimmen, denn das aus der Kapillarenöffnung austretende Öl bildet keine Tropfen sondern steigt als dünner Faden in die Höhe, ein Zeichen dafür, daß hier keine Grenzflächenspannung vorliegt. Zugleich umgibt sich der Faden mit einer spontan entstehenden Emulsion, was ein Beweis dafür ist, daß hier eine negative Grenzflächenspannung wirksam wird, ein Bestreben, die Grenzfläche zu vergrößern. Eine extrapolatorische Verlängerung der beiden meßbaren Kurvenäste der Abb. 1 in den p_H-Bereich 9 bis 12 würde ja auch zu negativen Werten der Grenzflächenspannung führen. Natürlich kann sich an einer flüssigen Grenzfläche keine negative Grenzflächenspannung wirklich ausbilden, sie bedingt eine sofortige Bildung von Ausbuchtungen und Abschnürung von Emulsionströpfchen*).

Bei nur 2% Ölsäure im Paraffinöl liegt die ganze Grenzflächenspannungs-Kurve höher, wie Abb. 1 zeigt, und γ wird nirgends negativ. Bei diesem System beobachtet man auch keine spontane Emulsionsbildung**).

Es wäre vielleicht anschaulicher, statt der Grenzflächenspannung hier den Begriff der Grenzflächen-Energie (Arbeit, freie Enthalpie, erg/cm²) zu benutzen. Doch ist der physikalische Tatbestand, der durch beide Größen charakterisiert wird, der gleiche. Man kann sich also unter der hier mit γ (Grenzflächenspannung) bezeichneten Größe nach Belieben die eine oder die andere vorstellen.

Der Emulgierungsmechanismus

Spontane Emulgierungen sind gelegentlich in der Literatur bereits beschrieben worden, so vor allem von W. Kling und H. Schwerdtner[6]), die unter anderem die Emulgierung eines Tropfens reiner Ösäure in Natronlauge beschrieben haben. Es erfolgt ein „Ausstrahlen" von Emulsionströpfchen von dem Tropfen in die Lauge.

Bei mit Paraffinöl oder Benzol verdünnter Ölsäure beobachtet man unter dem Mikro-

*) Die Berücksichtigung eines Korrekturfaktors für einen zurückbleibenden Teil des Tropfens erübrigt sich, da bei so kleinem Kapillarenradius nichts zurückbleibt. Vgl. hierzu z. B. Dunken[5]). Die hier erzielte Genauigkeit ist aus anderen Gründen nicht groß.

Es kam hier nur die Tropfengewichtsmethode in Frage, da die Ringabreißmethode zu große Flüssigkeitsmengen erfordert und auch nicht mehr leistet. Die Steighöhenmethode, die sonst für kleinste Grenzflächenspannung besonders geeignet ist (bis 0,001 dyn/cm), versagt bei Lösungen mit grenzflächenaktiven Stoffen.

**) Wir haben unsere Versuche meist mit Ölsäure durchgeführt, weil sie 1. als Flüssigkeit leicht dosierbar ist, 2. ihr Natriumsalz nicht so schwerlöslich ist, wie z. B. das der Stearinsäure, und 3. weil die Ölsäure wegen der Doppelbindung mit JCl titrierbar ist. — Mit gesättigten Fettsäuren ist aber die Emulsionsbildung grundsätzlich ähnlich.

*) Demnach kann die Grenzflächenspannung tatsächlich nicht unter Null sinken. Ebensowenig, wie z. B. der Dampfdruck des Eises oberhalb 0° tatsächlich über den Dampfdruck des Wassers steigen kann. Dennoch ist die thermodynamische Aussage einwandfrei, daß das Eis bei 0° schmilzt, weil oberhalb dieser Temperatur sein Dampfdruck, sein thermodynamisches Potential höher als der des Wassers liegt. In gleichem Sinne ist eine negative Grenzflächenspannung (Grenzflächenarbeit) Ursache jeder spontanen Dispergierung.

**) Genauer gesagt, tritt eine kaum merkliche Emulsionsbildung auf — sogar noch bei 1% Ölsäure. Offenbar werden durch Schwankungserscheinungen trotz makroskopisch schwach positiver Grenzflächenspannung örtlich doch negative Werte erreicht.

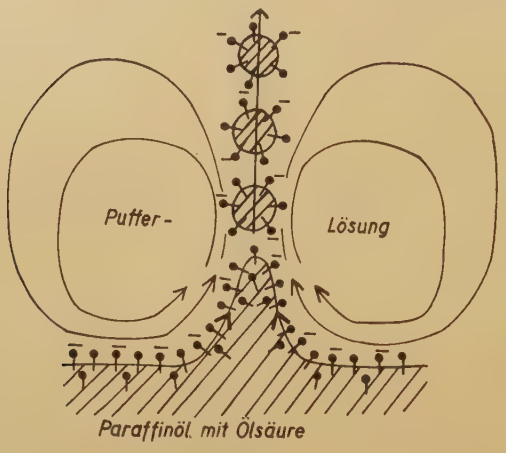


Abb. 3
Schematische Darstellung der Entstehung und Abschleuderung der Emulsionströpfchen

skop, daß sich zunächst größere Ausbuchtungen der Grenzfläche in die Ölphase hinein bilden. Aus diesen sieht man einen Strom von Emulsionströpfchen in die wäßrige Phase ausströmen. Zugleich bildet sich auch eine Wasser-in-Öl-Emulsion. Die Emulsionströpfchen haben einen Durchmesser von 1 bis 2 μ und darunter.

Die Entstehung dieser Emulsionströpfchen hat man sich wohl folgendermaßen zu denken (siehe die schematische Abb. 3): Die in die Grenzfläche drängenden Fettsäuremolekeln suchen diese aufzuweiten, insbesondere, da sie durch die alkalische Lösung teilweise ionisiert werden. Es entstehen Ausbuchtungen*), an deren Spitze Tröpfchen abgeschnürt werden. Da infolge der Ionisation die Grenzfläche — auch die der Tröpfchen — Ladungen trägt, werden die Tröpfchen abgestoßen, wodurch das „Ausstrahlen" und Abströmen zustande kommt. Die von den Tröpfchen mitgerissene Lösung muß an anderen Stellen zurückströmen, führt dort an die Grenzfläche frischen, an OH^- Ionen reicheren Elektrolyten heran, bewirkt verstärkte Ionisation und löst damit eine Tangentialströmung der Grenzfläche zu den Ausbuchtungen aus, wodurch der Emulgierungsvorgang noch verstärkt wird. Solche Tangentialströmungen können mitunter sehr heftig werden. Andrerseits kann das Ausfallen schwerlöslicher Seifen an der Grenzfläche hemmend wirken. Mit Stearinsäure bilden sich wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumstearates sichtbare weiße Häute an der Grenzfläche.

*) Die Ausbuchtungen sind nicht durch die Gauss-Laplacesche Gleichung zu beschreiben, da diese sich auf Gleichgewichtsformen bezieht.

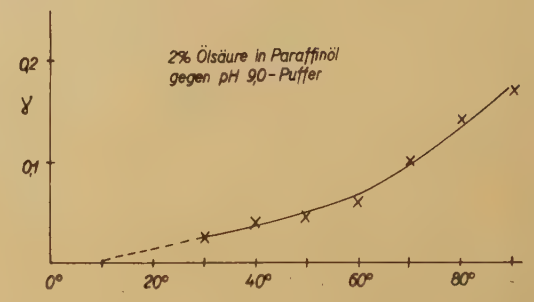


Abb. 4
Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Der Temperatureinfluß

In gleicher Weise, wie die Grenzflächenspannung mit zunehmender Konzentration der Fettsäure in Paraffinöl abnimmt, nimmt sie auch mit sinkender Temperatur ab, wohl weil hierbei die Adsorption stärker, die Konzentration in der Grenzfläche größer wird*). In Abb. 4 ist die Grenzflächenspannung von Paraffinöl mit 2% Ölsäure gegen Puffer vom p_H 9 in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Die Messungen erstrecken sich auf den Bereich von 30° bis 90°. Eine Extrapolation der Kurve zu tieferen Temperaturen läßt in der Gegend von 0° eine negative Grenzflächenspannung erwarten. Und tatsächlich: Kühlen des Systems auf 0° bringt das System zum spontanen Emulgieren. Umgekehrt emulgiert ein System mit 10% Ölsäure oberhalb 50° nicht mehr.

Die Verteilung der Ölsäure auf die Phasen Paraffinöl-Pufferlösung

Gibt man die Ölsäure nicht in das Paraffinöl, sondern in die alkalische Pufferlösung (Seifenbildung), so tritt bei keinem p_H eine spontane Emulgierung ein. Die Grenzflächenspannungen, die man in diesem Falle mißt, bleiben bei allen p_H stark positiv**).

Säuert man ein solches System (Seifenlösung-Paraffinöl) an und macht es nach einigem Stehen oder Schütteln wieder alkalisch, so tritt spontane Emulgierung ein. Denn die durch das Ansäuern entstandenen

*) Ob dies nur eine Angelegenheit des Gleichgewichtes ist oder ob auch die Kinetik des Überganges der Ölsäure aus der Grenzschicht in die wäßrige Phase eine Rolle spielt, ist noch ungeklärt.

**) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich bis p_H 13 nicht viel Ölsäure im Puffer löst. Wir setzten 2% Ölsäure zum Puffer zu, doch blieb ein Teil ungelöst. Erst bei p_H 13 ging alles in Lösung unter Bildung einer trüben Seifenflotte. Wir fanden:

p_H	8	9	10	11	12	13	14	
γ	6,7	5.4	5,1	4.4	4.2	2.0	0,4	dyn/cm

neutralen Fettsäuremolekeln sind in die Ölphase übergegangen*).

Die Fettsäuremolekeln können also nur dann eine genügende Erniedrigung der Grenzflächenspannung bewirken, wenn sie von der Ölphase aus in die Grenzfläche gelangen. Das chemische Potential der Fettsäure scheint also in der Ölphase am höchsten, in der Grenzfläche niedriger, in der alkalischen Lösung (als Seifenmizellen) am niedrigsten zu sein. Jedenfalls im p_H-Bereich der spontanen Emulgierung.

Um diesem Problem nachzugehen, wurde Paraffinöl mit Pufferlösungen verschiedenen p_H-Wertes auf der Schüttelmaschine einige Stunden geschüttelt, wobei für jeden p_H-Wert zwei Parallelversuche gemacht wurden: Einer mit Zusatz von Ölsäure zum Paraffinöl, ein anderer mit Zusatz von Ölsäure zum Puffer. Nach dem Schütteln wurde der Verbleib der Ölsäure festgestellt, wobei diese durch Titration mit JCl nach Wijs[10]) bestimmt wurde.

Bis p_H 8 fand sich die Ölsäure in beiden Fällen zu 100% im Paraffinöl. Auffallenderweise war aber das Gleiche auch wieder ab p_H 14 der Fall. Wie zu erwarten, konnte in letzterem Fall festgestellt werden, daß das Paraffinöl Natrium enthielt, in einer Menge, die der Ölsäure äquivalent war.

Aus normaler Natronlauge tritt also Natriumoleat in das Paraffinöl über, wohl unter Bildung von Seifenmizellen, bei denen die Kohlenwasserstoffreste der Fettsäure nach außen gerichtet sind. Das Paraffinöl ist dann nicht ganz klar. Dieser Übertritt hängt sicher mit der Schwerlöslichkeit des Natriumoleates in starker Natronlauge zusammen. Ein analoger Versuch mit normaler Kalilauge ließ die Ölsäure quantitativ in der Lauge wiederfinden. Kaliumoleat ist leichter löslich in starker Lauge. Das große Kaliumion ist nicht geeignet, eine „unpolare" Bindung mit dem Oleation einzugehen. Das Natriumion nähert sich in seinen Eigenschaften schon etwas dem Magnesiumion. Fettsaure Magnesiumsalze sind bekanntlich in Ölen leicht löslich.

In den p_H-Bereichen bis p_H 8 und ab p_H 13 entstand zwar beim Schütteln eine grobe Emulsion, die aber durch längeres Schütteln wieder zerstört wurde, so daß eine Bestimmung der Ölsäure in emulsionsfreiem Puffer und Paraffinöl möglich war. Im p_H-Bereich der spontanen Emulgierung wurde die Emulsion mit Hilfe einer Ultrazentrifuge*) zum Aufrahmen gebracht und dann die Ölsäure in der wäßrigen Phase bestimmt. Es erwies sich, daß die Ölsäure in diesem p_H-Bereich in die wäßrige Phase geht, — wo sie teilweise als Natriumoleat ausflockt.

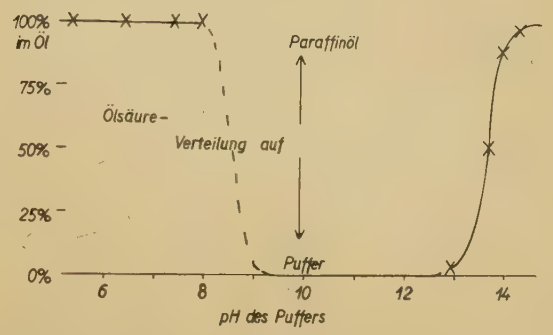


Abb. 5
Verteilung der Ölsäure auf die Paraffinöl- und die Pufferphase in Abhängigkeit vom p_H.

Wir konnten diesen Versuch mit der Ultrazentrifuge bisher erst bei einem p_H-Wert — p_H 13 — durchführen. Da aber die Emulgierung oberhalb 50° auch bei 10% Ölsäure im Paraffinöl unterbleibt, konnten wir auch ohne Ultrazentrifuge feststellen, daß bei 70° die Ölsäure bei p_H 9—13 in die wäßrige Phase übergeht. Bei p_H 8 waren aber 97% der Ölsäure im Paraffinöl.

Die im Einzelnen noch etwas unsicheren Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 5 dargestellt. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der spontanen Emulgierung und dem Hinstreben der Ölsäure in die wäßrige Phase. Letzteres scheint eine notwendige, aber allein nicht ausreichende Voraussetzung für die spontane Emulgierung zu sein. Denn bei 1 n-KOH/Paraffinöl geht die Ölsäure, wie erwähnt, in die Lauge, dennoch findet bei diesem p_H keine spontane Emulgierung mehr statt.

Der Endzustand der Emulsion

Um unabhängig von Einzelheiten das Wesentliche des Problems noch mal herauszustellen, sei an Hand eines einfachen Versuches das Ergebnis rekapituliert:

Zu 10 cm³ Puffer vom p_H 10 und 1 cm³ Paraffinöl haben wir einmal (a) einen Tropfen Ölsäure in das Paraffinöl, ein anderesmal (b) in den Puffer gegeben. Im Fall a bildet sich spontan eine Emulsion, die beständig ist — jedenfalls monatelang —, obgleich die Ölsäure die Grenzschicht ungehindert pas-

*) Hierauf beruht der mitunter günstige Effekt beim Waschprozeß, der durch Zusatz von Säure und dann wieder von Alkali zur Waschflotte erzielt wird. Vgl. Rayner[7]), F.C. Harwood und F.R. Hill[8]), Tatu[9]).

*) Wir haben hierzu eine Ultrazentrifuge im Bayerwerk in Leverkusen benutzen dürfen. Wir danken insbesondere Herrn Dr. W. Seidel für die Genehmigung.

sieren kann, denn nach einigen Tagen befindet sich die Ölsäure, soweit sie nicht in der Grenzschicht verblieben ist, in dem Puffer (wo sie bei genügender Menge teilweise ausflockt). Im Fall b bildet sich keine Emulsion, und auch dieser Zustand ist beständig. Welcher ist nun der thermodynamisch stabilere? Im Fall b kann man bekanntlich durch Schütteln (Homogenisator) auch zu einer beständigen Emulsion kommen. Durch Schütteln kann man auch mit viel weniger Ölsäure (z. B. 1% im Paraffinöl) eine beständige Emulsion herstellen.

Welcher der beiden durch Versuch a und b erzielten Zustände — mit, bzw. ohne Emulsion — der thermodynamisch stabilere ist, können wir noch nicht entscheiden. Sicher sind aber beide Zustände durch einen hohen „Energieberg" voneinander getrennt.

Die angeführten Tatsachen legen folgende Deutung nahe: Bei hoher Konzentration an Fettsäuremolekeln im Öl bewirken diese auf dem Wege in die alkalische Pufferlösung vorübergehend eine negative Grenzflächenspannung und veranlassen die Bildung von Emulsionströpfchen. Aus deren Grenzschicht wandern aber die Fettsäuremolekeln in den Puffer ab, bis auf einen Rest, der nun nicht mehr ausreicht, um die Grenzflächenspannung negativ zu machen. Die einmal entstandene Emulsion bleibt aber trotzdem bestehen, weil die elektrische Beladung der Tröpfchen durch die restlichen, teilweise ionisierten Fettsäuremolekeln in der Grenzschicht eine Wiedervereinigung der Tröpfchen verhindert. Im Endzustand hätten demnach die Tröpfchen eine positive Grenzflächenspannung.

Der zweidimensionale Druck

Das Zustandekommen der negativen Grenzflächenspannung kann durch eine Überkompensation der „natürlichen Grenzflächenspannung" (γ_o) durch den zweidimensionalen Druck (π) der Adsorptionsschicht gedeutet werden. Dieser Druck kann in einen „neutralen" (π_n) und einen elektrischen (π_{el}) Anteil aufgeteilt werden. Es ist also

$$\gamma = \gamma_o - \pi_n - \pi_{el}.$$

Bei der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolytlösung entspricht γ_o dem Wert des Maximums der Elektrokapillarkurve ($\pi_{el} = 0$), den man übrigens charakteristischerweise noch nicht genau kennt, da man oberflächenaktive Verunreinigungen, die $\pi_n > 0$ machen, noch nicht genügend ausgeschlossen hat. Interessant ist, daß es H. Ilkovič[11]) gelungen ist, einer Hg-Elektrode eine so negative Spannung zu erteilen, daß γ_o kompensiert wurde. Infolge des Verschwindens der Grenzflächenspannung wurde die Quecksilberoberfläche unruhig wie bei einer kochenden Flüssigkeit, und graue Wolken einer Quecksilberemulsion stiegen in die Elektrolytlösung*) auf. Es handelt sich hier freilich nicht um eine spontane Emulgierung, da sie durch eine gewaltsame elektrische Aufladung bewirkt wurde, analog den sonstigen elektrischen Dispergierungen.

Bei den Ölemulsionen ist der zweidimensionale Druck π_n der neutralen Fettsäure-Molekeln sicher sehr gering, bis die Grenzflächenkonzentration mit $4{,}5 \cdot 10^{14}$ Molekeln pro cm² eine dichte Packung erreicht. Dann wird π_n sehr steil ansteigen und es ist durchaus möglich, daß π_n ohne Zusammenbruch der Adsorptionsschicht Werte erreichen kann, die die natürliche Grenzflächenspannung von etwa 30 dyn/cm zwischen Paraffinöl und Wasser kompensieren.

Den wesentlichen Anteil dieser Kompensation wird aber π_{el} übernehmen, d. h. die elektrostatische Abstoßung der aufgeladenen Karboxylgruppen in der Adsorptionsschicht. Es wird nur ein Bruchteil der Fettsäuremolekeln ionisiert sein. Einzelne, d. h. voneinander weit entfernte Fettsäuremolekeln werden zwar schon oberhalb p_H 5 überwiegend ionisiert sein. In der „Molekelbürste" der Adsorptionsschicht werden sie aber ihre Ionisation in gleicher, aber noch verstärkter Weise gegenseitig behindern, wie das bei den Karboxylgruppen mehrbasischer Säuren der Fall ist.

Für den elektrostatischen zweidimensionalen Druck π_{el} in dyn/cm (= Energie der Kondensatorladung in erg/cm²) gilt bekanntlich die Formel

$$\pi_{el} = \frac{2\pi d Q^2}{D} \cdot \left(\frac{r}{r+d}\right)$$

Hierin ist r der Krümmungsradius der Grenzfläche, d der Abstand der beiden Belegungen der elektrischen Doppelschicht (—COO^- und Na^+) voneinander (d = etwa 10^{-7} cm); solange $r \gg d$ ist, ist daher der Klammerausdruck gleich 1. D ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums innerhalb der Doppelschicht (D = etwa 80). Q ist die Ladungs-

*) Diese darf natürlich keine reduzierbaren Ionen, auch keine Alkalisalze enthalten. Ilkovič benutzte eine Tetramethylammoniumchlorid-Lösung und konnte — ohne daß eine Wasserstoffentwicklung eintrat, was ein extrem sauberes Arbeiten voraussetzt — ein Potential von —3,5 V (gegen die Kalomelnormalelektrode) erreichen.

dichte. Wenn der Bruchteil f der Fettsäuremolekeln in einer dichtgepackten Molekelbürste ionisiert ist, so beträgt $Q = 4{,}5 \cdot 10^{14} \cdot f$ Elementarladungen pro $cm^2 = 2{,}2 \cdot 10^5 \cdot f$ elektrostat. Einh. pro cm^2, womit sich π_{el} = etwa $400 \cdot f^2$ erg/cm^2 oder dyn/cm ergibt. Um γ_o nur durch π_{el} zu kompensieren, müßte f=0,3 sein. Es werden also wohl π_{el} und π_n zusammenwirken müssen, um γ_o (vorübergehend) zu kompensieren.

Zu berücksichtigen ist auch, daß die oben angeführte Formel für π_{el} die Energie eines Kugelkondensators — oder mehrerer voneinander weit entfernter — wiedergibt, aber die Energie unberücksichtigt läßt, die durch die Kraftwirkung der Kugelkondensatoren (als solche seien hier die Emulsionströpfchen idealisiert) aufeinander gegeben ist. Diese Kräfte können je nach dem Abstand und je nach dem Verhältnis d/r Anziehungs- oder Abstoßungskräfte sein. (Bei kleinen Abständen stets Abstoßung). Ohne hierauf näher eingehen zu können, sei doch darauf hingewiesen, daß durch diese Energie die nur die Grenzflächenspannung berücksichtigende Betrachtung eine gewisse Modifizierung erleiden kann.

Größe und Form der Emulsionströpfchen

Der eingangs erwähnte Einwand, daß eine negative Grenzflächenspannung eine Dispergierung bis zu molekularen Dimensionen bewirken müßte, erübrigt sich bei unserer Ölemulsion dadurch, daß mit zunehmender Dispergierung die Grenzflächenkonzentration der Fettsäure abnehmen muß, wodurch die Grenzflächenspannung ansteigt. Ohne Mitwirkung eines dritten, grenzflächenaktiven Stoffes wäre dies freilich nicht der Fall. Und die theoretischen Arbeiten (z.B. von Donnan[12]) und von Tolman[13]), die es versuchen — ohne einen solchen Mechanismus in Erwägung zu ziehen — ein Haltmachen der Dispergierung bei kolloidalen Dimensionen zu erklären, sind als verfehlt anzusehen. Wo. Ostwald[14]) und andere*) haben daher den umgekehrten Gedanken vertreten, daß mischbare Flüssigkeiten sich infolge einer negativen Grenzflächenspannung mischen. Wir kommen hierauf noch zurück.

Im übrigen werden die Tröpfchen, die bei der spontanen Emulgierung entstehen, in ihrer Größe sicher nicht genau einem Gleichgewichtszustand ($\gamma = 0$) entsprechen, sondern es wird die Größe weitgehend durch den Mechanismus der Tröpfchenbildung bedingt sein. Es zeigte sich, daß die Konzentration der Ölsäure im Paraffinöl hierauf von großem Einfluß ist. Bei 2—5% Ölsäure bildet sich eine schwach bläulich opaleszierende Emulsion, die offenbar neben wenigen mikroskopisch sichtbaren Tröpfchen im wesentlichen unsichtbare enthält. Ab 6% Ölsäure wird die Emulsion plötzlich milchig-weiß, undurchsichtig und enthält viele Tröpfchen von 1 bis 2 μ Durchmesser. Bei sehr hohen Ölsäurekonzentrationen (20 bis 30%) werden die entstehenden Emulsionen wieder zunehmend durchsichtiger. — All dies bezieht sich auf die Öl-in-Wasser-Emulsion. Auf das komplizierte Verhalten der Wasser-in-Öl-Emulsion sei hier nicht eingegangen.

Der Einwand, daß die Kugelform der Emulsionströpfchen ohne positive Grenzflächenspannung nicht zu erklären sei, kann ebenfalls entkräftet werden. Sowohl π_{el} als auch π_n sind von dem Krümmungsradius der Grenzfläche abhängig. Bei π_{el} wird dies durch den Faktor (r/r+d) bewirkt. Setzen wir $r = 10^{-4}$ cm, $d = 10^{-7}$ cm, so ist (r/r+d) = 1/1,001. Beträgt π_{el} z.B. 30 dyn/cm, so hat ein solches Tröpfchen also schon einen „Krümmungsanteil" an Grenzflächenspannung von 0,03 dyn/cm. Würde sich der Kugeltropfen, der $\gamma = 0$ haben möge, so deformieren, daß er an einer Spitze nur den halben Krümmungsradius ($\frac{1}{2}$ μ) hätte, so würde an dieser Stelle $\gamma = +0{,}03$ dyn/cm geworden sein. Jeder Deformation wird also ein zwar kleiner aber ausreichender Widerstand entgegengesetzt.

Aber auch π_n ist vom Krümmungsradius abhängig. Die Fettsäuremolekeln haben eine bestimmte Form (ihres Kraftfeldes). Die dichte Zusammenlagerung, bei der π_n plötzlich ansteigt, wird bei zylindrischer Molekelform eine ebene Grenzfläche stabilisieren, bei konischer Molekelform eine solche von bestimmtem Krümmungsradius.

Auf alle Fälle kann ein kugelförmiges Tröpfchen mit der Grenzflächenspannung $\gamma = 0$ durchaus formstabil sein. Wie gesagt nehmen wir aber an, daß die Tröpfchen durch Abgabe von Fettsäuremolekeln aus der Grenzfläche in die wäßrige Phase sehr bald eine positive Grenzflächenspannung erreichen.

Negative Grenzflächenspannung mischbarer Flüssigkeiten?

Der erwähnte Vorschlag Wo. Ostwalds, bei mischbaren Flüssigkeiten eine negative Grenzflächenspannung als Ursache der „molekularen Dispergierung" anzunehmen, wird von Freundlich[2]) abgelehnt. Wir schließen uns dieser Ablehnung mit folgendem Vorbehalt an.

Das thermodynamische Phänomen der Oberflächen-Energie (und Spannung) wird vom molekularkinetischen Standpunkt auf die Anziehungskräfte der Molekeln zurückgeführt*). Die Grenz-

*) Schon Maxwell hat diesen Gedanken diskutiert, aber abgelehnt.

*) Gase, auch reale, haben keine Oberflächenspannung, trotz van der Waalsscher Kräfte der Molekeln. Denn an der Oberfläche eines Gases (z.B. der Atmosphäre) herrscht der Druck Null, und unter diesen Bedingungen ist jedes Gas ideal.

flächen-Energie analog auf ein Überwiegen der Anziehungskräfte A—A und B—B, d. h. zwischen gleichartigen Molekeln über die Anziehungskräfte A—B. Es ist zunächst nichts dagegen einzuwenden, daß bei einem Überwiegen letzterer (der Kräfte A—B) eine negative Grenzflächenspannung postuliert wird, als Folge welcher z. B. Gelatine sich in Wasser bis zur molekularen Dispergierung zerteilt. Zwar kennt die Thermodynamik den Begriff der Molekel nicht. Diese wäre aber thermodynamisch als die Stoffmenge zu formulieren, bei deren weiterer Zerteilung plötzlich sehr große positive „Grenzflächen"-Energien auftreten, nämlich — molekularkinetisch gesehen — die Hauptvalenz-Bindungsenergien. Man kann also zunächst dem Ostwaldschen Gedanken folgen. Es ist aber nicht angängig, jedes Sichmischen von Flüssigkeiten auf eine negative Grenzflächenspannung zurückzuführen. Z. B. sind Phenol und Wasser oberhalb 68° in jedem Verhältnis mischbar. Aber auch unterhalb 68° sind sie weitgehend ineinander löslich und haben hier eine meßbare positive Grenzflächenspannung. Ein Inlösunggehen erfolgt also auch ohne negative Grenzflächenspannung. Es ist eben vom thermodynamischen Standpunkt der Lösungsdruck ebenso wie der Dampfdruck einer Substanz ein durch ihr chemisches Potential gegebenes nicht weiter analysierbares Urphänomen. Vom molekularkinetischen Standpunkt ist aber der Lösungsvorgang eine Folge der thermischen Bewegung, wobei hier wiederum der Begriff der Oberflächenenergie nicht existiert.

Halten wir fest: Inlösunggehen erfolgt auch dann, wenn die Grenzflächenspannung positiv ist, wenn die Kräfte A—B kleiner sind als die Kräfte A—A und B—B. Ist letzteres nicht der Fall, dann wäre eine formale Berechtigung vorhanden, von einer negativen Grenzflächenspannung zu sprechen, aber nur dann. Und dann bezieht sich die Aussage nicht mehr auf beliebige mischbare Flüssigkeiten, die sich bei tieferer Temperatur wieder entmischen, sondern nur auf solche, die sich (wegen der Kräfte A—B) nicht entmischen, d. h. auf geschmolzene Verbindungen AB. Damit ist aber der Gedanke praktisch entwertet.

Wir stimmen also Freundlich zu. Nicht aber, wenn er weiter geht[15]) und eine positive Grenzflächenspannung mischbarer Flüssigkeiten vor ihrer Durchmischung annimmt. Es liegt hier keine Grenzflächenspannung vor — weder eine positive, noch eine negative. Vgl. hierzu v. Stackelberg und Heindze[16]).

Stabile Emulsion bei positiver Grenzflächenspannung

Wir sind im Vorangehenden etwas ausführlich gewesen, um einen Ausgangspunkt für eine weitere Diskussion zu gewinnen.

Volmer[17]) hat in einer theoretischen Arbeit abgeleitet, daß auch bei positiver (kleiner) Grenzflächenspannung ein kolloidales System stabil sein soll. Es wird hierbei lediglich die Grenzflächenspannung ins Auge gefaßt — keine elektrostatischen Kräfte. Die Ableitung beginnt mit der Anwendung der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung auf einen irreversiblen Vorgang und enthält auch sonst Fehler. Hierauf soll jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden, sondern auf die in gleicher Richtung liegende in gelegentlichen Diskussionen des öfteren vorgebrachte („gefühlsmäßige") Bemerkung, die „thermische Energie" könne doch wohl eine kleine positive Grenzflächenspannung überwinden und eine kolloide Dispersion stabilisieren.

Um Klarheit zu gewinnen, muß auch hier die thermodynamische und die molekularkinetische Betrachtungsweise scharf auseinander gehalten werden.

Thermodynamisch gesehen bedingt die Temperatur das thermodynamische Potential eines Stoffes, d. h. seinen Dampfdruck. Dem Gleichgewicht mit der homogenen Dampfphase ist das Gleichgewicht mit einer homogenen Lösungsphase vollkommen analog. Für eine kolloiddisperse dritte Form (neben Bodenkörper und molekulardisperser Lösung) ist kein Raum.

Molekularkinetisch gesehen ist die „thermische Energie" die Temperaturbewegung der Molekeln, die zur Loslösung von Molekeln in den Dampf- oder Lösungsraum führt. Auch hier ist kein Platz für die dritte Form der kolloiddispersen Teilchen. Zwar können die Einzelmolekeln im Gleichgewicht mit Assoziaten stehen. Es ist aber nicht angängig, die kolloiddispersen Teilchen als solche Assoziate anzusehen. Damit im Gleichgewicht eine bevorzugte Größe solcher Assoziate vorherrscht, muß eine bevorzugte Bindungsart in diesen wirksam sein (z. B. „Assoziate" von 8 Schwefelatomen zu S_8-Ringen). Dann sind aber solche Assoziate definierte Molekeln und sie existieren nicht dank der „thermischen Energie", sondern trotz dieser Energie.

Ebenso wie ein Dampf eine „thermische Energie" $^2/_3 pv = {}^2/_3 nRT$ hat, die sich mit der „thermischen Energie" des Bodenkörpers ins Gleichgewicht setzt, so wird auch eine kolloide Lösung eine durch NkT gegebene Energie besitzen, die allerdings erst dann merkliche Beträge erreicht, wenn die Teilchenzahl N die Größenordnung der Loschmidt'schen Zahl erreicht. Diese thermische Energie der dispersen Teilchen muß ein Koagulationsbestreben, ein Streben, die Teilchenzahl N herabzusetzen, bedingen. Es geht hieraus hervor — im Gegensatz zum Ergebnis von Volmer — daß selbst bei einer Grenzflächenspannung $\gamma = 0$ ein disperses System (ohne elektrostatische Kräfte) instabil ist.

Zusammenfassung

Spontane Emulsionsbildungen werden auf eine (vorübergehende) Auswirkung einer negativen Grenzflächenspannung zurückgeführt. Die Bedingungen für eine spontane Emulgierung werden experimentell und theoretisch festgelegt.

Mischbare Flüssigkeiten haben weder eine positive noch eine negative, sondern keine Grenzflächenspannung.

Ohne elektrostatische Kräfte können Emulsionen nicht stabil sein.

Schrifttum

[1]) J.H. van't Hoff, lt. Donan[12]).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. I, 141 (Leipzig 1930).
[3]) M. Volmer, Z. phys. Chem. **125**, 151 (1927).
[4]) T. Teorell u. E. Stenhagen, Biochem. Z. **299**, 417 (1938).
[5]) H. Dunken, Ann. Phys. **41**, 567 (1942).
[6]) W. Kling u. H. Schwerdtner, Melliand Textilber. **22**, 21 (1941).
[7]) A. Rayner, J. Soc. chem. Ind. **53**, 589 (1934).
[8]) F.C. Harwood u. F.R. Hill, J. Text. Inst. **40**, 689 (1949).
[9]) H. Tatü, Tiba **1948**, 21.
[10]) J.J.A. Wijs, Ber. **31**, 750 (1898).
[11]) D. Ilkovič, Coll. Czech. chem. Commun. **4**, 480 (1932).
[12]) F.G. Donnan, Z. phys. Chem. **46**, 197 (1903).
[13]) R.C. Tolman, J. Amer. chem. Soc. **35**, 317 (1913).
[14]) Wo. Ostwald, z.B. Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden 1911), 84.
[15]) H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. I, 116 bis 117 (Leipzig 1930).
[16]) M. v. Stackelberg u. H. Heindze, Naturwiss. **36**, 187 (1949).
[17]) wie [3]).

Diskussionsbemerkungen:

J. Stauff (Frankfurt/M.-Höchst). 1. Das behandelte System befindet sich im dynamischen Zustand und kommt erst durch den Verbrauch der Ölsäure in ein Gleichgewicht, in welchem die Grenzflächenarbeit gleich Null werden kann, ähnlich wie dies von N. und E. Rashevsky (Z. f. Physik **46**, 300, 1927) beschrieben worden ist. Man spricht dabei besser nicht von Grenzflächenspannung, sondern von Grenzflächenarbeit, die die Dimension einer freien Energie-Differenz hat und die auftritt, wenn eine bestimmt Menge einer Substanz aus dem Innern der Phase in die Grenzfläche gebracht wird. Dabei sollten durchaus negative Werte möglich sein, wenn sie auch nur temporär in Übergangszuständen auftreten.

2. Die Erklärung der Erniedrigung der Grenzflächenspannung allein durch elektrostatische Abstoßung der Ölsäure-Ionen dürfte kaum ausreichen, da in der Grenzfläche die auch noch der Hydrolyse unterworfene Ölsäure sehr viel weniger freie Ladungen besitzen dürfte, als der Vortragende angenommen hat. Die sehr beträchtliche Ionisations- und Hydratationsenergie des Oleatfilms könnte für die Energielieferung wesentlicher sein.

E. Manegold (Höxter/Westf.). Für eine normale Flüssigkeit — d.h. einen Verband frei verschieblicher Moleküle, der durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten wird — mit negativer Kapillarspannung fehlt mir jedes Vorstellungsvermögen.

Unter der Wirkung einer Oberflächenspannung, die größer als Null ist, muß jede Flüssigkeit unter Abnahme ihrer gesamten Oberflächenenergie stets eine „Minimalfläche mit oder ohne Nebenbedingungen" annehmen. Wird die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit Null, dann verwandelt sie sich im kritischen Punkt in ein Gas.

(Vielleicht kann man bei einem hochkomprimierten und tiefgekühlten Gas einen flüssigkeits- bzw. gasähnlichen Zustand mit negativer Oberflächenspannung erwarten).

Würde eine anormale Flüssigkeit eine negative Oberflächenspannung besitzen, dann müßte sie unter Vergrößerung ihrer gesamten Oberflächenenergie eine Maximalfläche erstreben, d.h. sie müßte sich spontan zu einem kreisförmigen zweidimensionalen Gebilde von molekularer bzw. atomarer Dicke verformen.

Eine derartige Erscheinung ist bei normalen freien Flüssigkeiten noch niemals beobachtet worden, wohl aber bei Flüssigkeiten, die auf einer anderen unter Ausbildung eines Monofilms spreiten.

Man könnte daraus folgern, daß die Grenzflächenspannung bei derartigen Flüssigkeitspaaren einen negativen Wert besitzt, aber auch diese Folgerung kann nicht zutreffen, denn einerseits besitzt der Monofilm selbst eine endliche Filmspannung und andererseits lassen sich nach Neumann die Vorgänge, die zu einer Linsen- bzw. Film-Bildung führen, auf ein Ungleichgewicht positiver Kapillarspannungen zurückführen, wobei allerdings in dem Produkt $\sigma \cos \beta$ der Kosinus des Randwinkels einen negativen Wertt annehmen kann.

Ebenso wie das Produkt $\sigma \cos \beta$ einen negativen Wert annehmen kann, wenn der Randwinkel größer als 90^0 wird, kann der kapillare Krümmungsdruck $\sigma\ (1/R_1 + 1/R_2)$ negativ werden, wenn die Vollkrümmung in eine Hohlkrümmung übergeht (vgl. a. den Aufsatz: Freie und erzwungene Schwebungen).

Wenn bei einem spärlich vernetzten Riesenmolekül im weichen Zustand zwischen den nichtvernetzten Fransen der Außenschicht die Abstoßungskräfte größer sind als die Anziehungskräfte, dann herrscht zwar in der Außenschicht ein „negativer Spannungszustand", aber diese Spannung hat mit einer „Oberflächenspannung" nichts gemein, weil man überhaupt nicht mehr von einer „Oberfläche" sprechen kann, sondern nur von einer fransigen Außenschicht des Riesenmoleküls, der durch die Abstoßungskräfte zwischen den Fransen eine bürstenähnliche Struktur aufgezwungen wird.

Daß man bei elektrisch aufgeladenen Flüssigkeitsoberflächen aus der Wechselwirkung zwischen van der Waalsscher Anziehung und elektrischer Abstoßung negative Kapillarspannungen von beliebiger Größe berechnen kann, ist natürlich kein Beweis für die Verwirklichung einer Flüssigkeit mit negativer Kapillarspannung.

Die elektrische Aufladung einer Flüssigkeit wirkt sich in gewisser Beziehung auf die Oberflächenspannung in ähnlicher Weise aus, wie der Zusatz eines unlöslichen lyobipolaren Stoffes, der auf der Flüssigkeit einen Monofilm liefert, dessen Filmspannung verschwindend kleine Werte annehmen kann. Sobald aber die Filmspannung Null wird,

bildet sich auf der reinen Flüssigkeit eine Oberflächenlösung, deren Oberspannung mit derjenigen der reinen Flüssigkeit identisch wird.

D. G. Dervichian (Paris). Es folgt sehr klar aus den experimentellen Resultaten von Professor v. Stackelberg, daß die Oberflächenspannungen negative Werte passieren muß. Um jedoch Unklarheiten zu vermeiden, sollte man besser von negativer Oberflächen e n e r g i e und nicht von negativer Oberflächen s p a n n u n g sprechen. In der Tat entsprechen die Meßergebnisse meist einer Oberflächenspannung, und es ist gewiß, daß keine der üblichen Methoden eine negative Oberflächenspannung anschaulich machen kann, da die Oberfläche im Augenblick, wo die Oberflächenspannung Null wird, verschwindet. Andererseits erlaubt die Relation von Dupré die wahre Bedeutung der negativen Oberflächenenergie zu erkennen. In der Gleichung von Dupré

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

stellen γ_A, γ_B und γ_{AB} die bezüglichen Oberflächenenergien pro cm² für die Flüssigkeit A, die Flüssigkeit B und die Berührungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten dar. W_{AB} stellt die Adhäsionsarbeit der beiden Flüssigkeiten dar, d. h. ihre gegenseitige Affinität.

Man versteht nun, daß, für genügend große Werte dieser gegenseitigen Affinität die beiden Flüssigkeiten mischbar werden, aber dann verschwindet die Trennfläche und der Begriff Oberflächenspannung verliert seinen Sinn. Doch nichtsdestoweniger kann man von negativer Oberflächenenergie sprechen, denn die Gleichung von Dupré läßt sich auch in der Form

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB}$$

schreiben.

Man sieht also, daß für genügend große Werte von W_{AB} (z. B. durch Veränderung des p_H-Wertes), γ_{AB} negativ werden kann.

W. Klemm (Kiel). Wie ist der Wiederanstieg der Grenzflächenspannung bei höheren p_H-Werten zu deuten?

Jäger (Bad Homburg v. d. H.). Ein mathematischer Ausdruck für die Grenzflächenspannung kann doch nur so lange gelten, als eine Grenzfläche überhaupt vorhanden ist. In dem Bereich, für den der Vortragende eine negative Grenzflächenspannung annimmt, scheint mir aber eine Grenzfläche nicht mehr vorhanden zu sein. Wenn man auf einem Kochsalzkristall einen Tropfen Wasser aufsetzt, so geht Kochsalz in Lösung, aber „eine Grenzfläche" ist nicht vorhanden.

Ubbelohde (Düsseldorf). Herr Kollege v. Stackelberg hat über Versuche berichtet, durch die er eine n e g a t i v e G r e n z f l ä c h e n s p a n n u n g nachgewiesen zu haben glaubt. Mehrere Diskussionsredner haben aber auf Grund gewichtiger theoretischer Überlegungen bestritten, daß negative Gr.-Sp. existieren könne, ohne daß jedoch diese Diskrepanz zwischen den theoretischen Einwendungen und der Deutung der exakten Versuche des Kollegen v. Stackelberg aufgeklärt worden wäre.

In der Abb. 1 hat Herr Prof. v. Stackelberg Grenzflächenspannung von ölsäurehaltigem Paraffinöl gegen wäßrige Pufferlösungen in Abhängigkeit von p_H dargestellt und dabei die Gr.-Sp. eingesetzt, welche er bei so langsamer Tropfenfolge im Stalagmometer ermittelt hat, daß die Gr.-Sp. unabhängig von der Tropfenbildungsgeschwindigkeit wurden. Bei dieser Bestimmungsart haben die aktiven Ölsäuremolekeln hinreichend Zeit, sich in der Grenzfläche des Tropfens bis zur Herstellung des Gleichgewichts anzureichern. Auf diese Weise erhält man den Wert der „s t a t i s c h e n" Grenzspannung; aber solche Werte dürfen nur auf Emulsionsversuche bezogen werden, bei denen die Grenzflächen e b e n f a l l s so lange Zeit (wie bei der stalagmometrischen Bestimmung) ruhig nebeneinander bestehen geblieben sind. Das ist aber in dem mittleren Teile der Kurve in Abb. 1 zwischen p_H 9 und 12 (bei 10% Ölsäure-Beimischung) nicht der Fall; denn Herr Kollege v. Stackelberg sagt, daß sich in diesem Teile s o f o r t Dispersion bildete, wenn er in einem Reagenzglase die wäßrige Phase von p_H 9—12 mit der Ölschicht (Paraffinöl mit 10% Ölsäure) überschichtete. Da die Reaktion „sofort" eintrat, konnte sich natürlich keine statische Spannung zwischen den beiden Phasen ausbilden, weil den aktiven Ölsäuremolekeln die Zeit fehlte, sich an der Grenzfläche gegenüber der wäßrigen Lösung zu konzentrieren. Auch in der folgenden Zeit konnte sich die für die statische Gr.-Sp. notwendige Schichtung materieller Natur nicht ausbilden, weil ja die Oberflächen-Substanz infolge der eingetretenen Emulgierung dauernd zerflattert und als Emulsion fortgeführt wird, sodaß während der ganzen Dauer des Versuches (Abb. 1) zwischen p_H 9 und 12 keine statische Gr.-Sp. vorlag.

Es handelt sich deshalb im vorliegenden Falle nicht um statische Grenzflächenspannung, sondern um eine Gr.-Sp., die ich als „d y n a m i s c h e" bezeichnen möchte, und unter der ich d i e Spannung verstanden wissen will, die u n m i t t e l b a r n a c h dem Überschichten der einen Phase mit der anderen herrscht. Die „dynamische" Gr.-Sp. liegt im vorliegenden Falle zweifellos höher als die statische; daß sie höher liegt, darauf deuten schon die in Abb. 2 dargestellten stalagmometrischen Versuche hin; denn die höhere Spannung, welche sich bei schneller Tropfenfolge ergab, dürfte größtenteils darauf zurückzuführen sein, daß bei schneller Tropfenfolge die Fettsäure-Molekeln nicht genügend Zeit gehabt haben, sich an der Oberfläche des Tropfens zu konzentrieren und zu richten.

Auch die Tatsache, daß bei den stalagmometrischen Versuchen zwischen p_H 9—12 überhaupt keine Tropfen des Paraffinöls mit 10% Ölsäure-Beimischung erhalten worden sind, ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen, nämlich darauf, daß die Ölsäure-Molekeln (gehindert durch die hohe Viskosität des Paraffinöls) keine Zeit hatten, sich an der Oberfläche des als Faden austretenden Gemisches zu konzentrieren.

Wenn also die v. Stackelbergsche Kurve in Abb. 1 zwischen p_H 9 und 12 unter die Null-Linie der Grenzflächenspannung zu sinken s c h e i n t, so hängt das nur damit zusammen, daß die statische, und nicht die höher liegende „dynamische" Grenzflächenspannung als Ordinate aufgetragen worden ist. Wäre überall die „dynamische" Gr.-Sp. als Ordinate benutzt, so würde die harmonische Verbindung der links und rechts von dem p_H-Bereich 9—12 gezeichneten Kurven-Äste die Null-Linie der dyn/cm am tiefsten Punkte berühren, aber nicht unterfahren können.

So beweisen die sehr exakten Versuche zwar nicht das Bestehen einer negativen Oberflächenspannung; sie geben aber erfreulicherweise eine Vorstellung von der Differenz zwischen der Höhe beider Spannungen. Das ist wertvoll; denn es ist schwierig, die dynamische Gr.-Sp. experimentell zu ermitteln.

Nicht nur bei der vorstehenden Arbeit, sondern auch bei vielen anderen Arbeiten über Dispersionen ist immer die statische Gr.-Sp. benutzt worden, vielleicht, weil nicht erkannt worden ist, daß die dynamische Gr.-Sp. zugrunde gelegt werden muß, wenn es sich um momentan einsetzende Dispersion handelt.

Aber so leicht es ist, statische Spannung zu bestimmen, so schwierig ist es, dynamische Grenzspannung zu ermitteln. Ich darf deshalb kurz darauf hinweisen, daß von mir vor längerer Zeit am Schluß meiner Arbeit über ‚Das einfachste und genaueste Viskosimeter und andere Apparate mit hängendem Niveau[1])' die dynamische Oberflächenspannung gegen Luft erörtert und dabei gerade auf den Zeitfaktor aufmerksam gemacht worden ist. Dort ist auch ein Apparat für diesen Zweck skizziert, ohne daß ich jedoch selbst Versuche mit ihm gemacht hätte. In einer besonderen Arbeit in der Kolloid-Zeitschrift werde ich darauf noch einmal zurückkommen.

J. L. v. Eichborn (Königstein/Taunus). Was im allgemeinen in der Erscheinung einer sogenannten „Grenzflächenspannung" zum Ausdruck kommt, ist nur eine Seite des Bestrebens von Grenzflächenmolekülen, ihre zwischenmolekularen Kräfte vollständiger abzusättigen. Neben der Schrumpfungstendenz jeder Grenzfläche eines homogenen Stoffraumes besteht die Tendenz zu zusätzlicher Adsorption sowie zur Ausbildung besonderer Ordnungszustände der Grenzschichten. Da diese Ausbildung nicht nur Sekunden, wie z. B. nach den Lenardschen Untersuchungen über den Unterschied sogen. „dynamischer" und „statischer" Grenzflächenspannung von Wasser, sondern auch Stunden währen kann (vgl. die Ausbildung von Luft-Adsorptionsschichten an vakuumfrischen Metalloberflächen nach Bartell und Cardwells Randwinkelmessungen, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1942), wird es fraglich, ob man den genannten Unterschied heute noch als fruchtbare Begriffsbildung in allen Fällen als ausreichend ansehen darf.

Im vorliegenden Fall führt die Adsorption von Dipolmolekülen, wenn deren Belegungsdichte „zu dicht" ist, gewissermaßen in „sekundärem Begleiteffekt" zu einer instabilen Grenzfläche, indem deren gewöhnliche Schrumpfungstendenz in eine Ausdehnungstendenz verwandelt wird. Damit kehrt allerdings das Differential $\partial F/\partial f_{ik}$ (F Freie Energie, f_{ik} Grenzfläche im Flächenmaß) sein gewöhnlich positives Vorzeichen um, d. h. mit Zunahme der Grenzfläche zwischen Stoffräumen i und k ist eine Abnahme der Freien Energie der Stoffkombination verbunden. Das genannte Differential ist der allein exakte Ausdruck für die sogen. spezif. Freie Grenzflächenenergie, die man nicht einfach als Quotient Freier Energie durch Flächengröße verstehen darf. — Man käme im vorliegenden Fall sonst auf negative Freie Energie. Aber auch als mechanische Spannung soll man sich diese Größe wegen der möglichen rein chemischen Variabilitäten nicht mehr vorstellen. In Anlehnung an den angelsächsischen Sprachgebrauch, wo mechanische Spannungen im Sinn der Festigkeitslehre „stress" und „strains" sind, unsere Größe „surface" oder „interfacial tension" genannt wird, habe ich mehrfach den Vorschlag begründet, im Deutschen Grenzflächen- bzw. Oberflächen tension, statt „-spannung" zu sagen (vgl. Kolloid-Z. **112**, 1949).

Die normale, positive Tension führt nun zu einem stabilen oder vielmehr metastabilen Zustand, insofern als sich ein gehemmtes Gleichgewicht (im Sinn von Schottky, Ulich, Wagners thermodynamischer Terminologie, l. c.) einstellt, wenn die Minimumfläche eines gegebenen Volumens erreicht ist. (Es können nicht alle Oberflächenmoleküle Binnenmoleküle werden, obwohl sie es „möchten".) Eine negative Tension führt nie zu einem stabilen Zustand, vielmehr bringt sie derartige molekulare Änderungen mit sich, daß letztlich wieder eine positive Tension an stabilen Grenzflächen resultiert. Dies geschieht, wie der Vortragende auch gezeigt hat, indem durch Zunahme der Grenzflächengröße schließlich eine Verarmung an grenzflächenaktiven Molekülen eintritt, welche durch ihre Spreittendenz den vorübergehenden Zustand negativen Differentials $\partial F/\partial f_{ik}$ hervorgerufen haben.

Die Versuche sind vom theoretischen Standpunkt insofern auch wichtig, als hier deutlich eine direkte Beeinflussung der Tension durch grenzflächenaktiven Zusatz zu einer Zweistoffkombination vorliegt derart, daß eine primäre Änderung der Tension der Grenzfläche in der Bilanz der Freien-Energie-Größen nach Dupré (zwischen spezif. Haftarbeit und Grenzflächentension einerseits, den Oberflächentensionen der reinen Stoffe anderseits) eine Änderung der Haftarbeit hervorrufen muß. Bei reinen Zweistoffkombinationen faßt man nämlich die Bilanz so auf, daß die spezif. Haftarbeit als Elementargröße die Grenzflächentension bestimmt (so z. B. Hohn u. E. Lange, Physik. Z. **36**, 1935). Bei Mischstoffen, die an einen anderen Stoff grenzen, ist andererseits prinzipiell auch denkbar, daß eine Änderung der Oberflächentension des Mischstoffes durch bloße Konzentrationsänderung oberflächen-, aber nicht grenzflächenaktiver Zusätze eine Änderung der Haftarbeit an den anderen Stoff bedingt (ohne daß die Grenzflächentension geändert zu sein braucht!, s. v. Eichborn, Kolloid-Z. **112**, S. 159, 1949).

Soviel zu flüssig/flüssigen Grenzflächen. Die Frage derart starker Herabsetzung der Grenzflächentension durch grenzflächenaktive Moleküle, daß mit einer Abnahme Freier Energie bei Zunahme der Grenzfläche zu rechnen ist, hat eine aktuelle Bedeutung aber auch für Erscheinungen an fest/flüssigen Grenzflächen. Hier ist namentlich von Derjagin, Rehbinder und Mitarbeitern (zit. bei v. Eichborn, Kolloid-Z. **107**, S. 113, 1944), v. Engelhardt (l. c., sowie Naturwiss. **33**, 195, 1946), Kluge u. Mitarbeitern (Bochmann, Fidekke, Z. Metallkunde **32**, 239, 1947; **39**, 139, 1948), R. Ramsauer und K. L. Wolf (Chemie Ing. Techn. **1949**, 216) in den letzten Jahren darauf hingewiesen worden, daß die Dispergierung, auch Fließen und Arbeit gegen Festigkeitseigenschaften überhaupt von festen Stoffen in flüssigen Medien durch Her-

[1]) Zeitschrift „Petroleum", Nr. 23, **1933**. Dasselbe in englischer Sprache, Journal of the Institution of Petroleum Technologists, Vol. **19**, Nr. 115, pp. 376—420, 1933. Ausführlicher noch in „Öl und Kohle", Heft 42, **1936**.

absetzung der Grenzflächenarbeit, d. h. der Grenzflächentension energetisch erheblich erleichtert wird. Den molekularen Vorgang („woher die Bausteine des Festkörpers es wissen, daß sie als Oberflächenbausteine neugeschaffener Grenzfläche sich durch Adsorption von Flüssigkeitsmolekülen ersatzweise absättigen können") hat man als schwer vorstellbar erklärt. Wegen der etwa 10-fach höheren Größenordnung von fest/flüssigen Grenzflächentensionen erfordert allerdings deren Herabsetzung auf Null oder Negativwerden durch selektive Adsorption sich gegenseitig abstoßender Moleküle weit größere Abstoßungsenergie je Flächeninhalt als vom Vortragenden für die von ihm untersuchten flüssig/flüssigen Grenzflächen als ausreichend errechnet. Es sei erlaubt, hier aber darauf hinzuweisen, daß unzweifelhaft „Spaltungseffekte" fester Stoffe unter Einwirkung auch reiner Flüssigkeiten ohne grenzflächenaktive Beimengungen zu erwarten sind. Sofern nur feinste Risse in der Festoberfläche erst vorliegen, dringen Flüssigkeitsmolekeln im Sinn einer Minderung Freier Grenzflächenenergie ein, und sie können unter Umständen die Tendenz haben, sich zu stärkeren Solvatschichten aufzufüllen, die kolloide Abmessungen haben. Diese Erscheinung ist von Derjagin und Obuchow seinerzeit ebenfalls als Folge einer „negativen Grenzflächentension" bezeichnet, vom Verf. (Kolloid-Z. **107**, S. 111, 1944) aber nachdrücklich als bloße spontane Filmdickenzunahme nach vorangegangener Filmbildung im bereits vorhandenen molekularen Spalt unterschieden worden von einer etwaigen echten spontanen molekularen Aufspaltung des Festkörpers. Experimentelle Unterlagen über kondensierte, quasi feste Filme aus reinen organischen Flüssigkeiten an Metallen, wie sie auch Derjagin und Obuchow fanden, die Dicken bis zu einigen μ aufweisen, liefern neuerdings auch Messungen von Frau v. Schiessel an der Heidebroekschen Apparatur zur Bestimmung der Abreißzähigkeit von Schmierfilmen (vgl. v. Eichborn, l. c.), die auf der Fachtagung „Lager und Schmierung", Dresden 1949, vorgetragen wurden.

Vielleicht ist in dem Zusammenhang noch bemerkenswert, daß eine Rückführung der Freien-Energie-Größen der Duprésehen Gleichung (s. o.) auf Gibbs sche Chemische Potentiale, allerdings in anfechtbarer Übertragung dieses Begriffes auf „Mikro-Grenzphasen" für reine Zweistoffgrenzflächen zu dem Schluß führt, daß Grenzflächentensionen immer positiv sein müssen (Hohn u. Lange l. c., v. Eichborn l. c. Kolloid-Z. **107**, S. 122, 1944).

Zusätzlich: Zur Theorie der Meßmethode:

Wegen der vielfach verbreiteten Unklarheiten möchte ich mir noch eine grundsätzliche Bemerkung hierzu gestatten:

Ohne die Meßergebnisse in ihrem relativen Wert hier in Frage stellen zu wollen, möchte ich darauf hinweisen, daß für Absolutmessungen, allerdings auch für Vergleichswerte über größenordnungsmäßige Unterschiede hinweg, die Beziehung zwischen maximaler Tropfen-(Gewichts Auftriebs)differenz $V\Delta\varrho\, g$ und Grenzflächentension γ mal Haftrand $2\pi r$ weder als Gleichheit noch als Proportionalität genommen werden darf. In der vom Vortragenden wiedergegebenen Form wird nach einer auf der primitiven Spannungsvorstellung der Tension beruhenden Methode die maximal mögliche Tropfengröße $V\,\Delta\varrho\, g$ mit der „Spannungskraft $\gamma\, 2\pi r$" verglichen. Bei Freundlich (Kapillarchemie, 4. Aufl., Leipzig 1930. S. 26) heißt es etwa: „Das Abreißen des Tropfens erfolgt, sobald die Schwerkraft die Spannung der Flüssigkeitsoberfläche übersteigt". Es wird anschließend ausdrücklich auf die Analogie zur „Ableitung" der Steighöhenformel m. H. der Spannungsvorstellung hingewiesen, die ganz unzulänglich ist, da sie nur für konstanten Kapillarradius zwischen Haftrand $2\pi r$ und Bezugsniveau der Steighöhe zutrifft (vgl. v. Eichborn, Kolloid-Z. **112**, S. 147, Abb. 1, 1949).

Aber auch für die „Abreißverfahren" der Tensionsmessung, unter die das Tropfengewichtsverfahren einzuordnen ist, gilt das Gauss-Laplacesche Gesetz der möglichen stabilen Flüssigkeitsformen (l. c.). In unserem speziellen Fall besagt es, daß Tropfenvolumina über einem gewissen Maximum, dessen Größe vom Haftradius r und der Kapillaritätskonstante

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\varrho\, g}}$$

($\Delta\varrho\, g$ = Wichtesprung a. d. Grenzfläche) abhängt, nicht mehr stabil sind. In der vom Herrn Vortragenden zit. Arbeit von H. Dunken (Ann. d. Phys. **41**, 567, 1942) ist die hierauf gründende Ableitung der Lohnsteinschen Formeln in diesem Sinn geschildert (S. 569), bei Freundlich (l. c.) ist ein Hinweis auf diesen grundsätzlichen Unterschied der Lohnsteinschen und der primitiven Theorie unterblieben. (Sowohl bei Dunken wie bei Freundlich ist übrigens fehlerhaft ϱ als Dichte bzw. Dichtedifferenz bezeichnet, obwohl der Faktor g = Schwerebeschleunigung, welcher die Dichte zur Wichte macht, in der Formel für a fortgelassen ist).

Ich habe in der Diskussionsbemerkung zum Vortrag von Herrn Manegold bereits darauf hingewiesen, daß eine ähnliche Berichtigung der primitiven Spannungsvorstellung für die Theorie des Ringabreißverfahrens durch Freud und Freud (1930) gegeben wurde. Wenn die einfache Gleichsetzung oder Proportionalität von $V\,\Delta\varrho\, g$ des abfallenden Tropfens und $\gamma\, 2\pi r$ (Formel von Tate) i. A. nicht zulässig ist, liegt das also nicht allein an dem zurückbleibenden, in der Volumen- oder Gewichtsbestimmung nicht erfaßten Resttropfen, wie aus der Anm. des Herrn Vortragenden geschlossen werden könnte. Vielmehr ergibt die Berechnung auch der vollständigen maximalen Tropfen aus der Gauß-Laplaceschen Gleichung nach Lohnstein Volumina

$$V_g = W_g \,/\, \Delta\varrho\, g = \gamma\, 2\,\pi\, r\, g(r/a) \,/\, \Delta\varrho\, g = a^2\,\pi\, r\, g(r/a)$$

mit Faktoren $g(r/a) \neq 1$ als Funktion des Verhältnisses r/a, die nur bei bestimmten Werten dieses Verhältnisse (z. B. in der Umgebung von 2,05 und 1,3 sowie bei sehr starker Annäherung an 0) ≈ 1 sind. Ich habe früher, l. c., betont daß solches Ergebnis nur unter bestimmten einfachen geometrischen Verhältnissen erfolgt (rotationssymmetrische oder zylindrisch-horizontale Grenzflächen).

Eine weitere Abweichung von der primitiven Tateschen Formel wird dann in der Tat durch den Unterschied von größtmöglichem (V_g) und abfallendem (gemessenem) Tropfen (V_f) bewirkt. Es beruht nun m. E. auf einem Irrtum, wenn in der Anm. des Herrn Vortragenden diese Abweichung als vernachlässigbar bezeichnet wird, weil der hängenbleibende Tropfenmeniskus unendlich klein würde, „bei so kleinem Kapillar-

radius nichts zurückbleibt". Es stimmt zwar (vgl. Dunken l.c., S. 575), daß das Restvolumen (nicht das Restgewicht), unabhängig von a und mit r^3 unendlich klein wird. Entscheidend dafür, ob der Faktor, der zu der primitiven Formel hinzutritt, ~ 1 zu setzen ist, ist jedoch nicht nur der Unterschied von größtmöglichem hängenden Tropfen und abfallendem Tropfen-Volumen:

$$V_f = a^2 \pi r f(r/a),$$

der durch den Unterschied der von r/a abhängenden Faktoren g(r/a) und f(r/a) erfaßt wird. Während der erstere Faktor durch Integration der Gauß-Laplaceschen Differentialgleichung und Ermittlung von ihr entsprechenden Tropfenformen ohne weitere Zusatzannahmen zu berechnen ist, erforderte die Bestimmung des zweiten Faktors eine zunächst unbewiesene Annahme über die Winkel der Tropfenfläche an der Haftbasis vor und nach der Teilung in abfallenden und restlichen Tropfen. Die Annahme der Gleichheit der Winkel konnte von Dunken für r/a-Werte $< 0{,}25$ experimentell und bis zu gewissem Grade auch theoretisch begründet werden. Für diesen Wertebereich des Argumentes r/a ist also die Lohnsteinsche Theorie gesichert. Bei größeren Argumenten weicht sie von empirischen Faktoren nach Harkins u. Brown ab, s. Dunken l.c., welche eine größere Veränderlichkeit des Faktors f(r/a) als Lohnstein behaupten.

Das Ergebnis beider Abweichungen von der Tateschen Formel zusammengefaßt sieht nun folgendermaßen aus (vgl. Dunken, l. c., S. 570, Tab. 1): Im Bereich $0 < r/a < 0{,}25$ wächst der Unterschied $g(r/a) - f(r/a)$ von 0 bis 0,042 das Verhältnis von f(r/a) zu g(r/a), d. i. das Verhältnis des abfallenden Tropfenvolumens zum maximalen hängenden, fällt von 1 auf 0,94; d. h. in diesem Bereich bleibt nur höchstens 6% des maximalen Tropfens zurück (Bei r/a-Werten $0{,}25 < r/a < 1{,}1$ ergibt die hier nicht sichere Lohnsteinsche Resttropfentheorie ein Anwachsen bis auf 37% des maximalen Tropfens). Bei kleinen r/a-Werten spielt demnach der Resttropfen keine Rolle, übereinstimmend mit den Beobachtungen des Herrn Vortragenden.

Unabhängig von diesen Beobachtungen bleibt jedoch die Frage der Anwendung der Tateschen Formel auf den maximalen Tropfen, der zwar bei kleinen r/a-Werten fast vollständig abfällt und gemessen wird, aber gerade in diesem Bereich nach Lohnstein bzw. Gauß-Laplace am stärksten von dem Tropfen nach Tate abweicht. Es wird für $0{,}01 < r/a < 1{,}1$ der Faktor g(r/a) um 5 bis maximal 24% (bei $r/a = 0{,}3$) kleiner als 1, der Faktor f(r/a) um 5 (bei $r/a = 0{,}01$) bis 40% (bei $r/a = 1{,}1$) kleiner als 1. f(r/a) fällt hier monoton; i. A. sind weder f noch g monotone Funktionen von r/a. D. h. bei Anwendung der Tateschen Formel.

$$V = a^2 \pi r = \gamma\, 2\pi r / \Delta\varrho\, g$$

wird auch im Bereich kleiner r/a-Werte a^2 bzw. γ um mehr als 5% falsch ermittelt. Setzen wir für eine Überschlagsrechnung bei den in Frage kommenden Meßreihen des Herrn Vortragenden größenordnungsmäßig $\Delta\varrho = 0{,}2$ gr/cm³ und $\gamma = 0{,}1$ bis 40 dyn/cm, so liegen die Kapillaritätskonstanten a zwischen 0,0316 und $20 \cdot 0{,}0316$ cm. Mit dem Kapillarradius $r = 0{,}0336$ cm ergibt das Werte $r/a \approx 1$ bis 0,05, die also in den Bereich größerer Abweichungen von der Tateschen Formel fallen, welche bis zu $r/a = 0{,}3$ durch den zurückbleibenden Rest nicht wesentlich beeinflußt sind. (Bei Werten $r/a > 1$ gilt umgekehrt die Tatesche Formel für den maximalen Tropfen bis auf nur 5% maximale Abweichung, spielt dagegen der wachsende Anteil des Resttropfens eine wesentliche Rolle). Da die kleinen a-Werte wohl auch durch die Meßgenauigkeit keine besondere Sicherheit besitzen, interessiert vor allem das Gebiet von $r/a = 0{,}05$ bis 0,25, das a-Werten von 20 bis $4 \cdot 0{,}0316$ cm und γ-Werten von 40 bis 1,6 dyn/cm entspricht. Es fällt hier g(r/a) von 0,87 auf 0,765 und f(r/a) von 0,87 auf 0,72.

Wegen der vielfach verbreiteten Unsicherheit hinsichtlich der notwendigen Abänderungen von der Tateschen Formel (Gleichheit oder von r/a unabhängiger Proportionalitätsfaktor zwischen V_f und $a^2\pi r$) ist eine Andeutung davon, wie die Abweichung des maximalen hängenden Tropfens nach Lohnstein-Gauß-Laplace von dem maximalen Tropfen nach der primitiven Spannungskraftvorstellung zustande kommt, wohl noch angebracht. Es kann hierbei nicht um den Versuch gehen, die Lohnsteinsche Formel auf die Spannungskraftvorstellung zurückzuführen, was ich persönlich für grundsätzlich abwegig halte. Ich möchte nur den mathematischen Unterschied der betreffenden Formeln hervorheben, der aus dem Beitrag von Bakker, Kapillarität u. Oberflächenspannung, Hdb. d. Experimentalphysik von Wien-Harms, Bd. 6 (Leipzig 1928) zu der Frage zu entnehmen ist (S. 113 ff.). C. Bakker hält andernorts in seinem Werk ganz an der Spannungskraftvorstellung fest (vgl. v. Eichborn, Kolloid-Z. 112, 146, 1949). Bei Besprechung der Lohnsteinschen Theorie des maximal hängenden Tropfens verzichtet auch er auf eine Erklärung in diesem Rahmen. Die entscheidende Formel für das Volumen wird aus einer Integration der Profilfläche des Tropfens gewonnen. Wenn x, y die reduzierten Koordinaten sind (Längenverhältnisse bezogen auf die Kapillaritätskonstante a, d. h. $\bar{x} = x/a$ und $\bar{y} = y/a$), deren Ursprung in den Tropfenscheitel verlegt wird, ist das Tropfenvolumen zwischen Scheitel und einer Horizontalebene $y = \text{const}$ gegeben durch

$$V_y / a^3 = \pi \int_0^y x^2\, dy = \pi x^2 y - 2\pi \int_0^x x\, y\, dx .$$

(Die Striche über x, y fortgelassen).

Aus der Gauß-Laplaceschen Differentialgleichung der für die Krümmung der Rotationsfläche bzw. ihrer Profilkurve folgt

$$V_y / a^3 = x \pi u + x^2 \pi (y - h) = x \pi [u + x (y - h)] .$$

(Die Längenkonstante $\bar{h} = h/a$ bedeutet nach einer Ermittlung aus den Grenzbedingungen den reziproken Wert des reduzierten Krümmungshalbmessers $R = R/a$ des Tropfenscheitels, die Variable u bedeutet den sin des Winkels der Profilkurventangente gegen die Horizontale im Punkt (x, y). Die Gauß-Laplacesche Gleichung enthält die Differentialgleichung

$$\frac{d(xu)}{dx} = 2x(\bar{h} - y) \quad \text{oder} \quad 2xy = 2x\bar{h} - \frac{d(xu)}{dx},$$

welche in das obige Integral eingesetzt unmittelbar auf die Formel für V_y als Funktion von x, y und u führt. Unter Einführung der wirklichen Längengrößen, Ersetzung von h durch R und von u durch Winkel α

$$\bar{h} = \frac{1}{R} \quad \text{bzw.} \quad h = \frac{a^2}{R}, \qquad u = \sin\alpha$$

sowie Einführung des Basishalbmessers $r = x_0$ des Tropfens folgt für V_{y_0}

$$V_{y_0} = a^2 r \pi \left\{ \sin \alpha_0 + \left(\frac{r y_0}{a^2} - \frac{r}{R} \right) \right\}$$

$$= a^3 \bar{r} \pi \left\{ \sin \alpha_0 + \bar{r} \left(\bar{y}_0 - \frac{1}{\bar{R}} \right) \right\} = a^3 r \pi g(\bar{r}) \quad *)$$

Hier bedeuten also: y_0 Höhe des Tropfens vom Scheitel bis zur Basis, α_0 Winkel der Profilkurve des Tropfens an der horizontalen Basis und R Krümmungshalbmesser des rotationssymmetrischen Tropfens am Scheitel. Diese Volumenformel enthält in ihrem ersten Glied die Tatesche Formel zusätzlich des Faktors sin α_0, welchen man nach der Spannungskraftvorstellung so „deuten" könnte, daß nur die senkrechte Komponente der Spannungskraft für das „Gleichgewicht mit dem Tropfengewicht" in Betracht käme. Die Tatesche Formel in dieser Variante gilt aber nur, wenn das zweite Glied nahezu Null ist, was nur bei besonderen geometrischen Verhältnissen der Fall ist!

Die hier gegebene Volumenformel für den maximalen Tropfen vor seiner Teilung und Abfallen gilt natürlich nur für Gleichgewichtsformen, die bei der Tropfenbildung unter Umständen nicht erreicht werden, weil z. B. die Grenzflächentension keine Gleichgewichtswerte erreicht. Für sie gilt anderseits (s. a. N. K. Adam Phys. a. Chem. of Surfaces, Oxford 1938) die Gauß-Laplacesche Krümmungs- und damit die Lohnsteinsche Volumenformel unabhängig von der Spannungsvorstellung allein wegen der Tension $\partial F/\partial f_{ik}$ der Freien Energie F.

M. v. Stackelberg (Bonn). Schlußwort: Viele der vorgebrachten Diskussionsbemerkungen haben zur Klärung des Vorgetragenen beigetragen. Bei der Niederschrift des Vortrages hoffe ich daher, manches klarer ausgedrückt zu haben, als beim Vortrage selbst. Daher erübrigt sich ein Eingehen auf alle Diskussionsbemerkungen.

Den Herren Dervichian und Stauff (und anderen, die ihre Bemerkungen nicht eingesandt haben) gebe ich gerne zu, daß der Bezeichnung Grenzflächenenergie oder — noch besser — Grenzflächenarbeit der Vorzug vor der Bezeichnung Grenzflächenspannung zu geben wäre. Aber nur wegen der „Anschauung" die wir mit der Bezeichnung verbinden. Der physikalische Sachverhalt wird nicht geändert, wenn wir der Größe γ einen anderen Namen beilegen.

Den Ausführungen von Herrn Ubbelohde schließe ich mich weitgehend an. Die dynamische Grenzflächenspannung ändert sich in Richtung der statischen, indem sich die Fettsäuremolekeln in der Grenzschicht ansammeln. Ist die statische Grenzflächenspannung negativ, so wird sie gar nicht erreicht und ist daher durchaus hypothetisch: Wird der Wert $\gamma = 0$ in negativer Richtung eben überschritten, so tritt Oberflächenvergrößerung (Dispergierung) ein.

Ob der Wiederanstieg von γ bei hohen pH-Werten (Frage von Herrn Klemm) auf eine Abnahme des Abstandes der beiden Belegungen der Doppelschicht mit zunehmender Ionenstärke zurückzuführen ist, oder ob andere Ursachen zu suchen sind, muß noch experimentell untersucht werden.

*) $\bar{\alpha}_0$, $\bar{y}_0$ und $\bar{R}$ sind nach Gauß-Laplace mit $r \equiv x_0 \equiv r/a$ in impliziter Funktion verknüpft, jedoch nicht explizit durch $\bar{r}$ ausdrückbar.

Zusätzliche Diskussionsbemerkung

M. v. Stackelberg (Bonn). Zu der Diskussionsbemerkung von Herrn J. L. v. Eichborn: Ich war allerdings bisher der irrigen Meinung, daß eine Korrektur an der „Tateschen Formel" nur dann notwendig sei, wenn ein Resttropfen zurückbleibt und wenn die Tropfenwände an dem in Rechnung gesetzten Abreißumfang nicht senkrecht stehen. Da beides bei unseren Versuchen nicht der Fall war, glaubte ich, von Korrekturfaktoren absehen zu müssen. Infolge dieses Irrtums sind die von uns angegebenen Grenzflächenspannungen zu niedrig: Bei größeren Werten (10 dyn/cm) um etwa 10%, bei kleineren Werten um etwa 25%. Praktisch ändert dieses an unseren Ergebnissen nichts.

Schaum

Von E. Manegold (Höxter - Westf.)

Freie und erzwungene Schwebungen

Von E. Manegold (Höxter - Westf.)

Aus technischen Gründen erscheinen diese beiden Vorträge in einem der nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift

Department of Colloid Science, Cambridge (England)

Eindringung und Komplexbildung in monomolekularen Schichten

Charakteristika der Permeation und Adsorption bei monomolekularen Schichten*)

Von J. H. Schulman und J. A. Friend

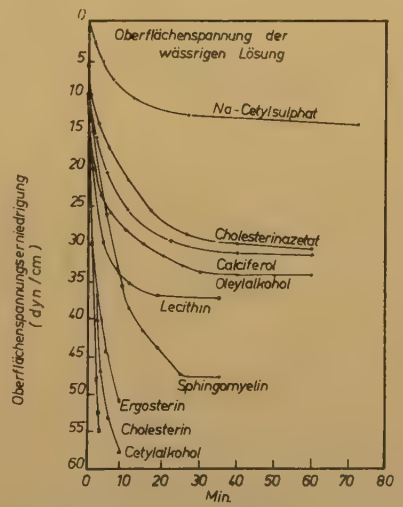
Mit 5 Abbildungen

Wenn eine monomolekulare Schicht einer unlöslichen Substanz auf einer Grenzfläche Luft-Wasser gespreitet wird und eine lösliche Substanz mit einer ionisierbaren oder polaren Gruppe an einem unpolaren Rest (z. B. organische Säuren, Seifen) in die wäßrige Schicht in niedrigen Konzentrationen ($1—10 \cdot 10^{-6}$ gr/cm³) eingebracht wird, können beträchtliche Änderungen im Oberflächendruck und -potential des Films auftreten. In diesem Falle spricht man von einem Eindringen des löslichen Stoffes in die monomolekulare Schicht[1])[2]). Es ist klar, daß infolge der chemischen Natur der betreffenden Substanzen Wechselwirkungen zwischen den polaren Köpfen oder zwischen den nichtpolaren Stücken (van der Waalssche Kräfte) oder zwischen beiden Anteilen auftreten können, und die Art des Phänomens ist durch die relative Stärke dieser zwei Arten von Kräften bestimmt[3]).

Zunächst kann starke polare Beeinflussung mit schwachen van der Waalsschen Kräften gepaart sein; das ist der Fall, wenn Benzoesäure unter einen Film eines langkettigen Amins gebracht wird[4]). Hierbei tritt Lösung der wasserlöslichen Substanz in der monomolekularen Schicht ein. Dieser Vorgang kann durch Kompression des Films umgekehrt werden; erfolgt dabei Ausstoßung der eingedrungenen Moleküle, so werden diese durch polare Kräfte unter dem Film adsorbiert, der so stabilisiert wird. Das Auftreten nichtstöchiometrischer Assoziationen zwischen den zwei Komponenten wurde beobachtet, und ziemlich hohe Konzentrationen der eindringenden Substanz sind erforderlich.

Findet keine Wechselwirkung zwischen den zwei Komponenten des Systems statt, so hängt sein Verhalten von den relativen Oberflächenaktivitäten ab. Wenn die filmbildende Substanz die aktivere ist, so tritt oberhalb des Druckes, bei dem der Film der löslichen Verbindung zusammenbricht, nichts ein, ist sie aber weniger aktiv, so wird sie aus der Oberfläche verdrängt, und es bildet sich ein monomolekularer Film des löslichen Stoffes. Dies geschieht, wenn Seifen unter Filme von Triglyzeriden gebracht werden, und diese Reaktion dient infolgedessen zum Nachweis von Seifen[5]).

Wenn sowohl van der Waalssche als auch polare Kräfte stark sind, werden definierte stöchiometrische Komplexe gebildet, die oft analog sind den Komplexen in einer gewöhnlichen Lösung, wie z. B. bei Cholesterin und Digitonin[1]). Die Größe der Eindringung in den Film läßt sich aus dem scharfen Anstieg des Oberflächendrucks des Films bei konstanter Fläche erkennen (Abb. 1). Wird der Film zusammengedrückt, so steigt der Druck immer noch mehr, und es zeigte sich, daß die Kompression über die Drucke hinausgetrieben werden kann, bei denen die Filme der Komponenten zusammenbrechen. Beispielsweise hält ein Komplex von Cetylalkohol und Natriumcetylsulfat einem Druck von 60 dyn/cm stand, während die Drucke, bei denen die Filme der Komponenten zusammenbrechen, 40 bzw. 15 dyn/cm sind. Ähnlich sind die Verhältnisse bei dem Cholesterin-Digitonin-Kom-



Na-Cetylsulphat $3{\cdot}3 \times 10^{-4}$ %, eingespritzt bei pH 7·2 unter verschiedene Filme bei 10 dyn Oberflächendruck.

Abb. 1 Eindringung-Zeit-Kurve

*) Übersetzt von Dr. Sieg, Marburg/Lahn.

plex; hier sind die entsprechenden Werte 60 dyn/cm und 40 bzw. 20 dyn/cm. Wenn der Film, der von dem Komplex gebildet wird, zusammenbricht, so kann er einheitlich zusammenbrechen (z. B. Elaidylalkohol-Natriumcetylsulfat) oder unter Ausstoßung einer Komponente (z. B. Oleylalkohol-Natriumcetylsulfat, das ausgestoßen wird). Die Stabilität der Komplexe wird durch die Adsorption einer Schicht der löslichen Komponente unter dem Mischfilm erhöht[3]).

Die Bildung der Komplexe läßt bemerkenswerte Spezifität erkennen. Saponin z. B. bildet einen Komplex mit Cholesterin, aber nicht mit Cholesterylazetat, da die Aktivität der Wasserstoffbrücke in der Estergruppe beträchtlich geringer ist als in der Hydroxylgruppe. In ähnlicher Weise geht Oleylalkohol einen Komplex mit Natriumoleat, jedoch nicht mit Ölsäure ein[5]). Die Spezifität ist also abhängig von der polaren Gruppe und ebenso von sterischer Hinderung und Anwesenheit von Doppelbindungen. Die Wirkung polarer Gruppen läßt sich an der Änderung des Gleichgewichtsoberflächendruckes von solchen Stoffen zeigen, die einen monomolekularen Film von Cholesterin durchdringen; es ergab sich die Reihenfolge $R—NH_3^+ > R—SO_4^- > R—SO_3^- > R—CO_2^- > R—NMe_3^+ >$ Gallensäureanion. Der Einfluß einer Doppelbindung läßt sich eindrucksvoll beim Vergleich der Wirkung von Natriumcetylsulfat auf monomolekulare Schichten von ungesättigtem C_{18}-Alkohol einerseits und gesättigtem C_{18}-Alkohol andererseits zeigen. Wie festgestellt wurde, wird der Cetylalkoholfilm bei einer Fläche von 78 Å² je Molekül fest, der Elaidylalkoholfilm (trans-Form) ist flüssig bis hinunter zu 60 Å² je Molekül, und der Oleylalkoholfilm (cis-Form) wird niemals fest. Es ist klar, daß das Trans-Isomere im räumlichen Aufbau sich enger an den gesättigten Alkohol anschließt als das Cis-Isomere, und infolgedessen ist die van der Waalssche Anziehung für die Verbindung mit der langen Kette größer. Weiterhin spielt Isomorphie zwischen den Molekülen eine große Rolle bei dem Phänomen der Eindringung.

II. Methoden der Untersuchung[22])

Mehrere Methoden sind zum Studium dieses Phänomens verwendbar. Es kann untersucht werden entweder bei konstanter Fläche des Films — dabei machen sich Änderungen durch Anwachsen des Oberflächendruckes bemerkbar — oder bei konstantem Druck — dabei dehnt sich der Film in dem Maße aus, wie die Eindringung fortschreitet. Schließlich kann der Film zu einer großen Fläche ausgedehnt werden; nach Eindringen der löslichen Substanz wird der Mischfilm zusammengedrückt und die Kraft-Fläche-Kurve aufgenommen. Aus dem Auftreten von Knicken in diesen Kurven für verschiedene Systeme schlossen Schulman und Stenhagen, daß 1:1- und 1:3-Komplexe existierten und daß 1:2-Komplexe unstabil waren. Spätere Arbeiten von Schulman und Matalon[6])[7]) zeigten, daß infolge der Starrheit einiger Filme (z. B. Cetylalkohol-Natriumcetylsulfat) Hysteresiseffekte auftraten, die manche der Schlußfolgerungen bedingen. Immerhin ergaben die Untersuchungen dieser Autoren, die experimentell mit Ausdehnung bei konstantem Druck arbeiteten, daß in den Systemen Cetylalkohol-Natriumcetylsulfat, Cholesterin-Saponin und Cholesterin-Natriumcetylsulfat 1:1-Komplexe bestimmt existieren, ohne Rücksicht auf Ausdehnungsdruck und Konzentration der eindringenden Substanz in der wäßrigen Phase[21]).

Der Einfluß von Salzen in der untergeschichteten Lösung ist sehr bedeutend. Harkins und Mitarbeiter, die destilliertes Wasser verwandten, konnten die Resultate von Schulman und Stenhagen[2]) für das System Cetylalkohol-Natriumcetylsulfat, die in einem 0,002-molaren Phosphatpuffer bei $p_H = 8$ erhalten waren, nicht reproduzieren. Sie schrieben diese Diskrepanzen Mängeln im experimentellen Verfahren der ersten Bearbeiter zu, aber Schulman und Matalon zeigten[6]), daß in einem Mischfilm von Cetylalkohol und Natriumcetylsulfat auf destilliertem Wasser nach Zugabe von Phosphat unter den Film eine unmittelbare Zunahme des Oberflächendruckes auftrat. Ebenfalls wurde gefunden, daß während der Kompression eines Mischfilmes infolge dichterer Packung in dem Film höhere Drucke erreicht wurden als während der von selbst verlaufenden Eindringung.

III. Biologische Anwendungen

Die oben dargelegten Anschauungen lassen sich auf wichtige biologische Vorgänge anwenden. Zunächst zeigten Schulman und Rideal[1]), daß hämolytische Aktivität eng mit dem Gleichgewichts-Oberflächendruck der gelösten Substanz verknüpft ist, wenn sie einen monomolekularen Cholesterinfilm durchdringt, der Grad der Aktivität dabei ist schon oben bei dem letzteren Phänomen dargelegt worden. Einige hämo-

lytische Stoffe, so z. B. die langkettigen Alkohole, haben starke dispergierende Wirkung auf Proteinfilme, und es scheint, daß bei Hämolyse eine Verdrängung des Proteinanteils der Zellwand durch die eindringende Substanz erfolgt. Die obenerwähnte Spezifität, nämlich die zwischen Cholesterin und Saponin oder langkettigen Sulfaten und weiter zwischen Polyäthylenoxyden und Alkohol und Proteinfilmen, kann zur Unterscheidung der einzelnen Baustoffe der Zelle dienen. Auflösung der Zellen kann demnach bei Eindringung in den verfügbaren Cholesterinanteil durch cholesterindurchdringende Substanzen oder bei Dispersion des verfügbaren Proteinanteils durch proteindispergierende oder -durchdringende Stoffe eintreten[23]).

Ein monomolekularer Proteinfilm bricht bei einem Oberflächendruck von ungefähr 16 dyn/cm zusammen, und daher werden Stoffe, die die Oberflächenspannung um etwa 20 dyn/cm erniedrigen, die Zellen auflösen, falls Protein darin verfügbar ist und wenn sie in solchen Konzentrationen vorliegen, daß die Oberflächenspannung so stark absinken kann. Die cholesterinaktiven Substanzen sind in Konzentrationen unter 10^{-3}% wirksam und sind ebenfalls aktiv bei Konzentrationen, die die Oberflächenspannung angenähert um 5 dyn/cm erniedrigen. Substanzen, die an Proteinfilmen adsorbiert werden, in sie aber nicht eindringen, sind durchweg agglutinierende Substanzen, da sie die hydrophilen Oberflächen der Zelle hydrophob machen.

Der chemische Aufbau der Zelloberflächen kann also aus der Natur der Stoffe, die sie angreifen, erschlossen werden. Ferner zeigen sich einige Zellen resistent gegen beide Typen von Agentien und folglicherweise aufgebaut aus Chitin oder anderem Polysaccharidmaterial. Es ist ebenfalls von Interesse, daß Substanzen in Dosen, die unter der Mindestdosis für die Auflösung liegen, eine Permeabilität der Zelle für solche Stoffe induzieren können, die normalerweise von der Zelle weder aufgenommen noch abgegeben werden.

IV. Zusammenfassung

Diese Eindringungs- und Adsorptionserscheinungen können zusammengefaßt werden unter folgenden Überschriften:

a) Fläche konstant, b) Fläche und Druck veränderlich, c) Druck konstant.

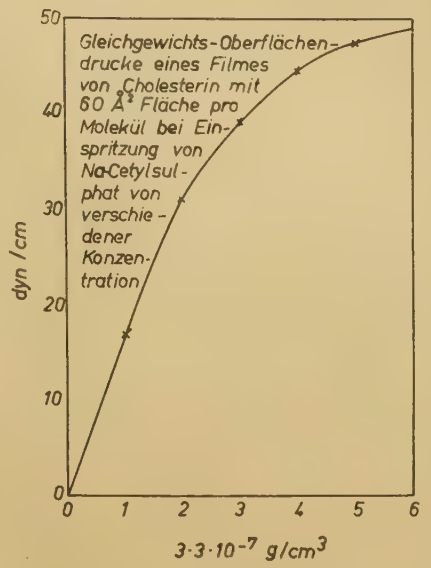


Abb. 2 Eindringung bei konstanter Fläche. Aus der Kurve ist abzulesen, daß $(\pi_1 - \pi_2)A = RT \ln c_1/c_2$ für jedes Punktepaar gilt

1. Schwache Wechselwirkung

a) Der Oberflächendruck des löslichen Agens sei π_S, der Druck, bei dem der Film des filmbildenden Moleküls zusammenbricht, sei π_F; ist $\pi_S > \pi_F$, so tritt Verdrängung des filmbildenden Stoffes ein, wenn keine Assoziation infolge polarer Kräfte zwischen den beiden Molekülarten vorhanden ist. Als resultierender Oberflächendruck stellt sich π_S ein.

b) Ausstoßung einer Komponente in einem Mischfilm tritt auf bei ihrem Zusammenbruchsdruck, wenn keine polare Wechselwirkung vorhanden ist.

2. Starke Wechselwirkung

a) Wenn starke Assoziation durch van der Waalssche Kräfte zwischen den filmbildenden Molekülen und den löslichen Molekülen in der darunterliegenden Lösung auftritt, nähert sich der resultierende Oberflächendruck des gemischten Filmes dem Werte $\pi_S + \pi_F$, der oberhalb des Zusammenbruchdrucks von jeder einzelnen Komponente liegt. Abb. 2 zeigt, daß die Beziehung

$$(\pi_1 - \pi_2)A = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

für irgend zwei Punkte gilt.

b) Keine Ausstoßung aus dem gemischten Film der zwei assoziierten Moleküle tritt ein, aber ein 1:1-Komplex mit sehr hohem Zusammenbruchdruck wird gebildet. Die Ausstoßung der überschüssigen gelösten Moleküle aus der monomolekularen Schicht, die aus dem 1:1-Komplex besteht, kann experimentell verfolgt werden. Für diese

gemischten Filme lassen sich Phasendiagramme aufstellen, die einer zweidimensionalen Phasengesetzmäßigkeit gehorchen. 1. und 2. c). Der prozentuale Zuwachs der Fläche einer monomolekularen Schicht bei Eindringen löslicher Moleküle aus der darunterliegenden Lösung, bei konstantem Druck und unterhalb des resultierenden Oberflächendruckes des monomolekularen Filmes bei konstanter Fläche, ist direkt mit dem Verhältnis der molekularen Flächen der in Wechselwirkung stehenden Molekülarten bei ihren Zusammenbruchsdrucken verknüpft. Folglich wird sich eine monomolekulare Schicht von Cholesterin mit einer Fläche von 40 Å² Molekül beim Eindringen von Natriumcetylsulfat (20 Å²) um die Hälfte der ursprünglichen Fläche ausdehnen. Es läßt sich zeigen, daß dies unabhängig von dem Oberflächendruck oder der Konzentration der eindringenden Moleküle in der darunterliegenden Lösung ist[2]). In ähnlicher Weise dehnt sich ein solcher Cholesterinfilm auf das Doppelte seiner ursprünglichen Fläche aus, wenn Saponin in ihn eindringt; daraus läßt sich ableiten, daß ein Molekül Saponin gleichfalls 40 Å² beansprucht. Oberflächenlösungseffekte, die sich bei niedrigem Oberflächendruck und einem Überschuß des eindringenden Agens über die zur Bildung des 1:1-Komplexes erforderliche Menge hinaus gezeigt haben, können durch Extrapolation der Ausdehnung-Zeit-Kurve auf die Ausgangszeit in Rechnung gestellt werden[21]). (Abb. 3).

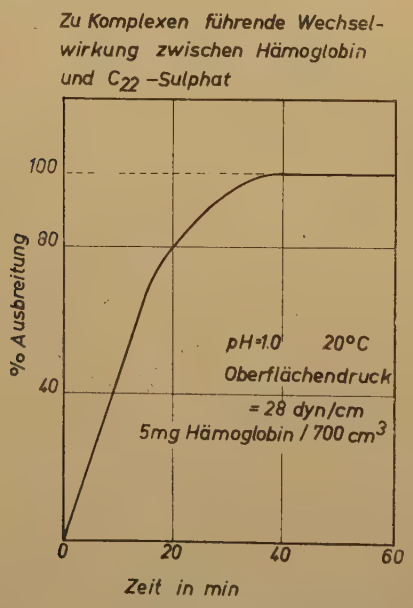


Abb. 3 Eindringung bei konstantem Druck

V. Adsorption und Gerbung

Wenn das in der untergeschichteten Phase lösliche wirksame Molekül zwei oder drei geeignet stehende polare Gruppen aufweist, ist das Eindringen des nicht-polaren Anteiles des Moleküles gehindert, und Adsorption in Form der Bildung einer Doppelschicht tritt ein. Dies geschieht bei den filmbildenden Molekülen, indem sie auf dem Gitter der polaren Gruppen der adsorbierten Moleküle gelagert werden; dabei entsteht ein fester Film der unlöslichen filmbildenden Komponente mit einer Fläche, die gewöhnlich zweimal so groß ist wie die bei Verfestigung dieser Komponente allein sich ausbildende Fläche [Beispiel: Gerbung eines Aminfilmes[4])].

Ist die Fläche des filmbildenden Moleküls größer als die von zwei polaren Gruppen des adsorbierten Moleküls beanspruchte Fläche, so tritt keine Ausdehnung des unlöslichen Filmes auf, aber eine ausgesprochene Zunahme seiner Steifheit wird beobachtet, die auf die intermolekulare Verflechtung durch die adsorbierten Moleküle zurückzuführen ist. [Beispiel: Gerben von Proteinen[1])].

Adsorption ergibt große Änderungen des Oberflächenpotentiales der unlöslichen monomolekularen Schicht; ob Abnahme oder Zunahme eintritt, richtet sich nach der Natur des adsorbierten Dipols.

VI. Umkehrbarkeit der Adsorption

Proteine können an Lipoidfilme adsorbiert werden, und zwar entweder an die Grenzfläche Luft-Wasser oder Öl-Wasser, im letzteren Fall als protein-stabilisierte Emulsion. Da diese Adsorption p_H-abhängig ist, kann sie leicht umgekehrt werden. Die strukturellen Änderungen des Proteinmoleküls vor der Adsorption, im Zustand der Adsorption als monomolekulare Schicht und nach der Desorption sind sehr interessant, besonders im Hinblick auf die biologische Aktivität der Proteinmoleküle in den drei Strukturformen[7])[8])[9]).

VII. Die Öl-Wasser-Grenzflächen Dreikomponentensystem

Molekulare Wechselwirkungen, die denen an der Luft-Wasser-Grenzfläche analog sind, können nun auch, wie an technischen Emulsionen gezeigt werden kann, an einer Öl-Wasser-Grenzfläche herrschen. Die Stabilität und die Leichtigkeit der Bildung von Emulsionen sind durch Komplexbildung, Oberflächenviskosität und -starrheit und

Oberflächenladung bedingt. Wie nachgewiesen werden konnte, kann Komplexbildung an der Grenzfläche zwischen einem öllöslichen Agens in der Ölphase und einem wasserlöslichen Agens in der wäßrigen Phase alle diese Faktoren ändern[10]). Da die resultierende Grenzflächenspannung von den Oberflächenspannungen beider Komponenten abhängt, werden sehr geringe Grenzflächenspannungen erhalten und Komplexbildung zwischen den öl- und wasserlöslichen stabilisierenden Agentien kann beobachtet werden[11]).

An der Öl-Wasser-Grenzfläche treten interessante Erscheinungen auf, welche ähnliche Assoziationen nahelegen, die zu einer Mischfilmbildung führen[12]). Zunächst ist es bekannt, daß die Grenzflächenspannung zwischen einer wäßrigen Seifenlösung und einem Kohlenwasserstoff unabhängig von dem verwendeten Öl ist. Das deutet darauf hin, daß in der Grenzfläche eine monomolekulare Schicht nur von Seife sich befindet. Andererseits hängt die Grenzflächenspannung zwischen einer Lösung von Ölsäure in Öl und Wasser stark von dem benutzten Öl ab. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist am geringsten mit Benzol, mittelmäßig mit Zyklohexan und Dekalin und am größten mit Hexan und langkettigen Paraffinen. Dieser Effekt konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, besonders der Unterschied zwischen aromatischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Im letzten Falle treten in den Oberflächenspannung-Konzentration-Kurven Minima auf, deren Deutung zweifelhaft ist. Sicherlich liegen Mizellen in den Ölsäurelösungen höherer Konzentrationen vor, aber Reichenberg konnte zeigen, daß sie allein nicht genügen, um die Minima zu erklären. Wenn sie auf die Gegenwart zweier Komponenten in dem Grenzflächenfilm zurückzuführen sind, so kann die zweite Komponente nur ein Oxydationsprodukt der Ölsäure oder des Kohlenwasserstoffes selbst sein. Nun ist es bekannt, daß Benzol das beste Lösungsmittel für langkettige Alkohole ist, deren intermolekulare Wechselwirkungen undissoziierte Fettsäuren zweifellos erreichen, und es ist bemerkenswert, daß Benzol den geringsten Effekt bei diesen Versuchen ergibt, vielleicht infolge eines niedrigen Verteilungsverhältnisses der oberflächenaktiven Ölsäure zwischen Oberfläche und Gesamtlösung.

Bei der Emulgierung tritt die Umkehrung der Phasenkontinuität von Öl- zu Wasserphase in fallendem Maße in der Reihenfolge Benzol, Zyklohexan, Hexan, höhere Paraffine auf. Dies kann mit der in dieser Folge abnehmenden Wechselwirkungsenergie zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zusammenhängen, so daß Eindringen von Wasser in die polaren Köpfe ausgeprägter wird als Eindringen des Lösungsmittels in die Kohlenwasserstoffkette, was aus sterischen Überlegungen heraus kontinuierliche Ölphase begünstigen würde.

Vierkomponentensystem

Wenn wir nun zu einem Drei-Komponenten-System aus Öl, Wasser und Seife, z. B. Kaliumoleat, eine Substanz zufügen, von der wir auf Grund von Versuchen mit monomolekularen Schichten erwarten können, daß sie einen Komplex mit der Seife bildet, so wird die Mischung flüssig und, bei hinreichender Zugabe der vierten Komponente, klar und gibt eine durchsichtige, flüssige Dispersion, die keine Strömungsdoppelbrechung zeigt. Als komplex-bildende Agentien eignen sich Alkohole wie Hexylalkohol oder (am besten) p-Methylzyklohexanol. Wenn Benzol als Öl verwendet wird, sind die Dispersionen ölhaltig; wenn man Nujol (langkettige Paraffine) nimmt, sind sie wasserhaltig, wie aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht. Solche Systeme kann man mit gleichem Volumengehalten an Öl und Wasser herstellen, und ihre Stabilität ist tatsächlich in diesem Falle am größten und wird geringer, wenn das Volumen der zusammenhängenden Phase wächst[13]).

Es ist interessant, daß wir zwei durchsichtige Systeme herstellen können, wenn wir einen Kohlenwasserstoff nehmen, der in der hydrophoben Reihe zwischen Benzol und Nujol steht. Dies ist ausgeführt worden z. B. mit Dekalin und einer Petroleumfraktion der ungefähren Formel $C_{15}H_{32}$ mit einem hohen Gehalt an Naphthenen. Diese ergeben zuerst sehr viskose, fast gelartige Systeme, die wasserhaltig sind, niedrigere Leitfähigkeiten als flüssige Dispersionen aufweisen und ausgeprägte Strömungsdoppelbrechung zeigen. Wenn mehr p-Methylzyklohexanol zugesetzt wird, brechen sie und bei noch größerem Zusatz werden flüssige Dispersionen wie die eben beschriebenen gebildet. Wenn als Kohlenwasserstoff Dekalin oder Hexan verwendet wird, ist die schließlich resultierende Dispersion ölhaltig; wenn jedoch eine Mischung mit einem Anteil höherer Paraffine gebraucht wird, bleibt das System wasser-

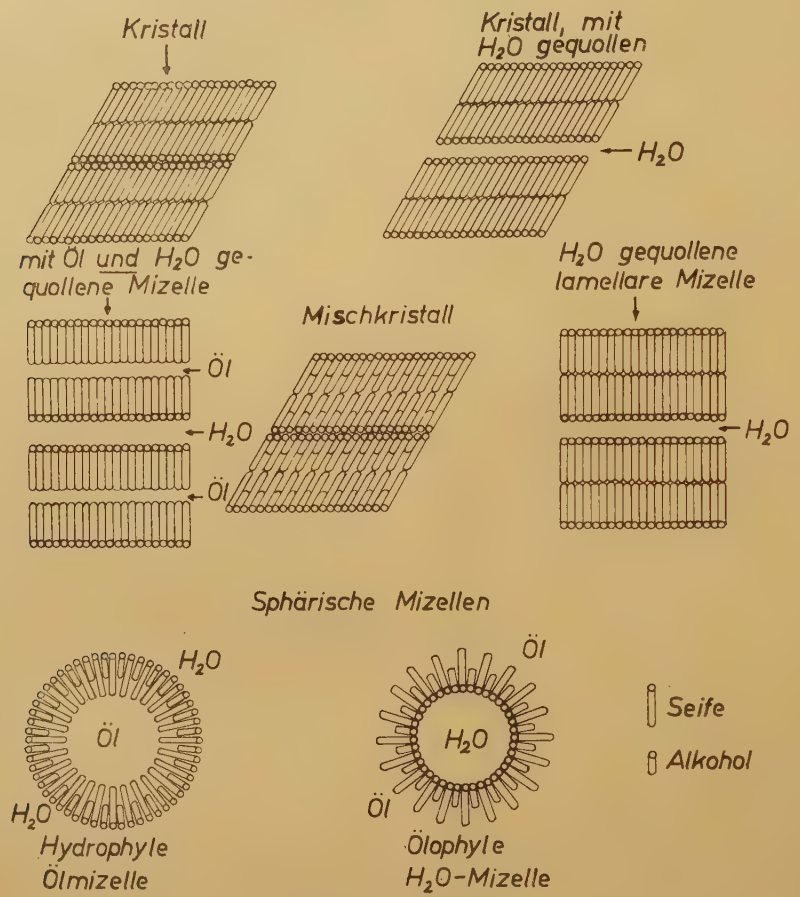


Abb. 4 Seifenmizell-Typen

haltig, hat aber dann eine niedrigere Leitfähigkeit, als wenn kein Gel aufgetreten ist[14]).

Die Bildung der zwei Typen von Dispersionen stimmt mit den oben ausgeführten Ansichten überein. Je mehr Alkohol über die Menge hinaus zugesetzt wird, die für einen äquimolekular-gemischten Film erforderlich ist, umsomehr wird er in die Ölphase übergehen, die infolge der eingeführten Hydroxylgruppen weniger hydrophob wird. Dies schwächt die Wechselwirkung zwischen dem Öl und den Paraffinketten relativ zu der zwischen den polaren Gruppen und Wasser, und damit wird der Umschlag der Dispersion von Wasser- zu Ölgehalt begünstigt; ob aber der Umschlag tatsächlich eintritt, hängt von dem Grade der Hydrophobie des Öls ab. Nujol z. B. ist genügend hydrophob, um dies zu verhindern, Dekalin dagegen nicht. Diese Erscheinung kann auch mit der Benetzbarkeit der Grenzfläche durch die Öl- und die Wasserphase beschrieben werden. Die Phase, die den niedrigeren Grenzflächenwinkel mit dem Grenzflächenfilm hat, wird die Zusammensetzung bestimmen, und in dem Maße wie Alkohol dem Öl zugesetzt wird, bewirkt er die Angleichung des Grenzflächenwinkels des Öls an den des Wassers. Wenn der Winkel hinreichend erniedrigt ist, tritt Umschlag zu einem ölhaltigen System ein; im Falle des Nujols ist die Erniedrigung nicht groß genug, um dies zu bewirken.

VIII. Struktur der transparenten Dispersionen

Was ihre Eigenschaften anbelangt, so muß die Struktur dieser isotropen Dispersionen offensichtlich von der der konzentrierten Seifenlösungen und sogenannten „löslichgemachten Öle" abweichen. Röntgenuntersuchungen von Hess[15]), Mc Bain[16]), Harkins[17]) und ihren Mitarbeitern zeigten, daß eine Seifenmizelle mit Öl und ein Seifenkristallit mit Wasser nur innerhalb ganz bestimmter Grenzen quellen können. In diesem Falle wird viel mehr von der dispersen Phase einverleibt, und man muß sich vorstellen, daß die Alkohol-

moleküle zwischen den Seifenmolekülen in die Kristallite eindringen und damit im Gitter Störungen hervorrufen (Abb. 4); das Gitter bricht dann auf und bildet eine Kugelschale, und damit wird ein gegebenes Volumen von Wasser oder Öl mit einer Oberfläche geringster Fläche umschlossen. Schulman und Hoar[18]) führten aus, daß diese durchsichtigen flüssigen Dispersionen sicher aus Tröpfchen mit einem Durchmesser von einigen hundert Å-Einheiten bestehen, die voneinander durch die zusammenhängende Phase getrennt sind.

Die Bestätigung der geforderten Struktur der flüssigen Dispersionen wurden auf dreierlei Wegen zu erbringen versucht. Zunächst ist die von einem Molekül Kaliumoleat und damit auch die von einem Molekül Alkohol in der Grenzfläche eingenommene Fläche bekannt. Ferner kann die Querschnittsfläche eines Seifenmoleküls aus Kristalluntersuchungen abgeleitet werden. Aus beidem ergibt sich für die Fläche eines bimolekularen Komplexes in der Öl-Wasser-Grenzfläche ein wahrscheinlicher Wert von etwa 70 Å². Nimmt man dies als die Fläche pro Oleatrest an, so kann die Gesamtfläche der Grenzfläche berechnet werden, und da das Gesamtvolumen der dispersen Phase bekannt ist, kann der Radius der angenommenen Tröpfchen gefunden werden. Unter der Annahme, daß alle Ölsäure sich in der Grenzfläche befindet, ist der Radius eines Wassertröpfchens im Öl durch die Formel gegeben

$$r = 3V_W/\sigma,$$

wo V_W = Volumen des Wassers und σ = Gesamtgröße der Begrenzungsfläche der Tröpfchen ist. Für σ gilt:

$$\sigma = N_0 \cdot W \cdot S/M,$$

wo $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$, W = Gewicht der Ölsäure, S = 70 Å² und M = Molekulargewicht der Ölsäure ist. Der Gesamtradius des Tröpfchens ist (r + 25) Å, da das Ölsäuremolekül ungefähr 25 Å lang ist. Die Dimensionen der Öltröpfchen in Wasser können auf ähnliche Weise berechnet werden, aber der Weg ist etwas komplizierter. Berechnungen wurden unter der Annahme angestellt, daß die Tröpfchen kurze Zylinder und Lamellen darstellen. Danach konnten die Resultate mit Ergebnissen verglichen werden, die mit den folgenden Methoden erhalten worden waren.

XI. Röntgenuntersuchungen[19])

Die Lösungen wurden in einer Kamera untersucht, die für Kleinwinkelaufnahmen bestimmt war. Da das Verhältnis von disperser zu zusammenhängender Phase nahezu 1,0 war, konnte man erwarten, daß sich die Kugeln fast berührten und in einem dreidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet waren. Man würde daher erwarten, daß Kleinwinkelstreuung von aufeinanderfolgenden Schichten auftritt und daß diese Braggsche Anordnung nach Korrektur (Multiplikation mit dem Ehrenfest-Prins-Faktor für Flüssigkeiten) den Abstand zwischen den Zentren benachbarter Tröpfchen liefern könnte. Interferenzen dieser Art wurden in der Tat gefunden. Sie waren diffus und entsprachen den Röntgeninterferenzen in Flüssigkeiten, und nachdem ein Ansatz für die Lücken zwischen den Kügelchen gemacht war, standen beobachtete und berechnete Durchmesser in guter Übereinstimmung. Durch zweckmäßige Änderung des Öl-Wasser-Verhältnisses war es möglich, die Kügelchen beinahe zur gegenseitigen Berührung zu bringen, und dann waren die Abstände fast gleich dem Durchmesser der Tröpfchen.

Interferenzen dieses Typs wurden sowohl mit Öl- als auch mit Wasser-Dispersionen erhalten. In fast allen ölhaltigen Systemen war die Übereinstimmung mit dem sphärischen Modell besser als mit den Modellen mit lamellaren oder zylindrischen Mizellen. Immerhin sind die wasserhaltigen Systeme mit vergleichsweise hohen Ölsäuregehalten nicht so klar zu erfassen, und vielleicht ist ein zylindrisches Modell für sie besser geeignet.

Es leuchtet ein, daß die Gele, die Strömungsdoppelbrechung zeigen, nicht als Aggregate von Kugeln behandelt werden dürfen, sondern zylindrische oder lamellare Aggregate enthalten müssen, die sich vorzugsweise in einer Dimension gegenüber den anderen erstrecken, also hoch-difform sind. Wie erwartet, gaben sie schärfere Interferenzen, und die Abstände waren näher, als man für Lamellen annehmen konnte. Die Prüfung dieser Verhältnisse ist noch im Gange.

X. Lichtstreuungsuntersuchungen[20])

Um direktere Anzeichen der Existenz von mizellaren Aggregaten in den Dispersionen zu erhalten, wurden Untersuchungen mit einer Lichtstreuungsmethode ausgeführt, bei der Rayleighs Formel zur Bestimmung der Tröpfchengröße benutzt wurde. Sie lautet

$$\frac{I}{I_0} = \frac{9\pi^2}{2 r^2 \lambda^4}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)^2 NV^2$$

für Licht, das rechtwinklig gestreut wird aus einem Strahl unpolarisierten Lichtes der Intensität I_0 und der Wellenlänge λ in der Lösung, in der sich pro cm³ N Teilchen mit dem Volumen V und dem Brechungsindex m, bezogen auf das Gelöste, befinden; die Entfernung von der streuenden Lösung bis zum Beobachter ist r. Bei diesen Versuchen war N·V bekannt, — nämlich das Totalvolumen der dispersen Phase —, und so konnten V und daraus der Radius der Tröpfchen, — diese als kugelig angenommen — berechnet werden.

Bei Anwendung dieser Formeln auf Systeme, die wie oben beschrieben hergestellt waren, wurde gefunden, daß die berechneten Durchmesser viel zu klein herauskamen; die Werte betrugen nur 10—20 Å. Das läßt sich leicht erklären, denn Rayleighs Formel nimmt an, daß die Gesamtstreuung die Summe der Streuung an den individuellen Einheiten ist. Das stimmt für ein Gas, ist aber offenkundig falsch, wenn die streuenden Einheiten durch Abstände getrennt sind, die kleiner sind als die Durchmesser, so wie es hier der Fall ist. Andererseits, wenn wir die Streuung den Konzentrationsschwankungen in den benachbarten Volumelementen (Einstein, Smoluchowski, Debye) zuschreiben, so ist es klar, daß Fluktuationen in hochkonzentrierten Lösungen behindert sind, wie es tatsächlich für Tabakmosaikvirus- und Sacharose-Lösungen nachgewiesen wurde. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurden Reihen von Lösungen mit demselben Volumen disperser Phase in immer steigenden Volumina Öl (Benzol) untersucht. In allen diesen Fällen nahm die Intensität des gestreuten Lichtes mit der Verdünnung der Lösungen zu. Der scheinbare Tröpfchendurchmesser wurde in jedem Falle berechnet und es wurde gefunden, daß die log D-Konzentration-Kurven linear verliefen (Abb. 5); Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergab den idealen Tröpfchendurchmesser. Wie man aus der Tabelle sieht, stimmen diese Werte gut mit den berechneten Werten überein und zeigten die allgemeine Richtigkeit der Hypothese.

Tabelle 1

Vol. der Ölsäure cm³	Tröpfchendurchmesser (Å) berechnet	Röntgenstr.	Lichtstreuung
0,75	363	480	330
1,00	280	300 — 350	285
1,50	201	185 — 235	210
2,00	164	125 — 190	165
3,16	120	100 — 155	107

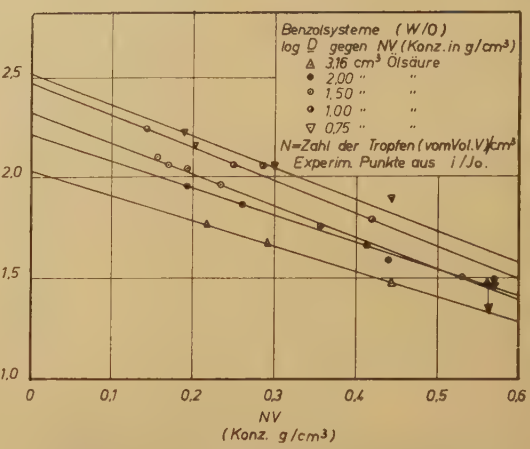


Abb. 5 Lichtstreuung für Emulsionen. log des scheinbaren Durchmessers, aufgetragen gegen Konzentrationen

Die Durchmesser in der letzten Spalte waren abgeleitet unter der Annahme, daß die Paraffinketten der Seife einen Teil der streuenden Einheit bilden. Wenn dies nicht der Fall ist, ergeben Rechnungen ohne Einbeziehung der monomolekularen Schicht nach Addition von 50 Å folgende Zahlen: 365, 295, 220, 155, 128 Å, also gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten der zweiten Spalte. Wenn die zwei Reihen der experimentellen Werte für die Ableitung der Dicke des monomolekularen Films herangezogen werden, kommt ein Wert von 22 Å dafür heraus. Natürlich gibt die Tatsache, daß die niedrigste untersuchte Konzentration bei etwa 10% liegt, die Genauigkeit der Extrapolation der Kritik preis, aber die Resultate scheinen die Rechtfertigung des Verfahrens zu geben.

Wir haben auch das System Benzol-Wasser-Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Chloroform untersucht, das völlig analoge Dispersionen bildet. Trotzdem mußte die Ausdeutung der Resultate auf einer anderen Grundlage geschehen, da die von dem CTAB-Molekül beanspruchte Fläche nicht a priori bestimmt werden konnte. Wiederum waren die aus Röntgen- und Lichtstreuungsuntersuchungen gewonnenen Werte in Übereinstimmung, und in diesem Falle erwies es sich als möglich, Lichtstreuungsmessungen bis hinab zu Konzentrationen von 6% durchzuführen. Die Fläche pro CTAB-Molekül wurde hierbei zu 35—45 Å² gefunden; das ist nicht viel mehr als die Fläche pro Molekül in einer dichtgepackten monomolekularen Schicht von CTAB, nämlich 28—30 Å². Das deutet darauf hin, daß die für Chloroform verfügbare Fläche nicht mehr als etwa 18 Å² beträgt. Das Chloroform ändert das

hydrophob-hydrophile Gleichgewicht der gemischten Filme und muß auf dieselbe Weise mit den positivgeladenen N-Atomen der Seife assoziiert sein.

Tabelle 2

Gew des CTAB (g)	Durchmesser (Å) aus Licht-streuung	Röntgen-untersuch.	Fläche/ CTAB-Molekül (Å²)
1,50	320	360	45
2,25	280	270	35
3,00	200	—	40

Literaturverzeichnis

[1]) J. H. Schulman and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **122B**, 29, 46 (1937).
[2]) J. H. Schulman and E. Stenhagen, Proc. Roy. Soc. **126B**, 356 (1938).
[3]) J. Marsden and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **34**, 748 (1938).
[4]) E. G. Cockbain and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **35**, 1 (1938); **35**, 1266 (1939).
[5]) J. H. Schulman and A. H. Hughes, Biochem. J. **29**, 1236, 1243 (1935).
[6]) R. Matalon and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **43**, 479 (1947).
[7]) R. Matalon and J. H. Schulman, Faraday Soc. Discussion „Lipoproteins" (1949).
[8]) P. Doty and J. H. Schulman, ibid...
[9]) J. J. Elkes, A. C. Frazer, J. H. Schulman and H. C. Stewart, Proc. Roy. Soc. **184A**, 102 (1945).
[10]) J. H. Schulman and E. G. Cockbain, Trans. Faraday Soc. **36**, 651, 661 (1940).
[11]) A. E. Alexander and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **36**, 960 (1940).
[12]) J. H. Schulman and J. A. Friend, (unveröffentlichte Arbeit).
[13]) J. H. Schulman and T. S. McRoberts, Trans. Faraday Soc. **42B**, 165 (1946).
[14]) J. H. Schulman and J. A. Friend, (unveröffentlichte Arbeit).
[15]) K. Heß and J. Gundermann, Ber. **70**, 1800 (1937); H. Kießig and W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 186 (1938); H. Kießig, Chem. Ber. **81**, 327 (1948).
[16]) J. W. McBain and J. J. O'Connor, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2855 (1940); S. Roß and J. W. McBain, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 296 (1946).
[17]) W. D. Harkins, R. W. Mattoon and M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 220 (1946) and R. Mittelman, J. Colloid Science **4**, 367 (1949); R. W. Mattoon, R. S. Stearns and W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **15**, 209 (1947).
[18]) J. H. Schulman and T. P. Hoar, Nature **152**, 102 (1943).
[19]) J. H. Schulman and D. P. Riley, J. Colloid Science **3**, 383 (1948).
[20]) J. H. Schulman and J. A. Friend, J. Colloid Science **4**, 497 (1949).
[21]) R. Matalon (im Druck 1950).
[22]) R. Matalon and J. H. Schulman, J. Colloid Science **4**, 89 (1949).
[23]) E. K. Rideal and J. H. Schulman, Nature (London) **144**, 100 (1939); J. H. Schulman and W. D. Armstrong, „Surface chemistry" (London 1949), S. 273.

Diskussionsbemerkungen:

D. G. Dervichian (Paris). Um die Umkehr der Emulsionen zu erklären, macht Dr. Schulman die mehr oder weniger große Hydrophilie des polaren oder paraffinischen Teils der verschiedenen Konstituenten verantwortlich. Es wäre vielleicht vorzuziehen, diese Dinge in einer etwas anderen Weise darzustellen, wie wir es anderwärts[1]) gezeigt haben.

Man muß von einem Relativstandpunkt aus einesteils die Löslichkeit der polaren Gruppe des Moleküls in der wäßrigen Phase, anderenteils die Löslichkeit des paraffinischen Molekülteils in der Ölphase ins Auge fassen. Jede dieser Löslichkeiten kann mehr oder weniger groß sein. Aber das, was den Typ der Emulsion Öl in Wasser oder Wasser in Öl entscheidet, sind die relativen Löslichkeiten beider Teile des Moleküls gleichzeitig betrachtet. Wenn die Löslichkeit der polaren Gruppe in der wäßrigen Phase relativ stärker als die Löslichkeit des paraffinischen Teiles in der Ölphase ist, ist die stabilere Emulsion vom Typus Öl in Wasser. Wenn im Gegenteil die Löslichkeit des paraffinischen Teiles des Moleküls in der Ölphase stärker als die Löslichkeit der polaren Gruppe im Wasser ist, hat man eine Emulsion Wasser in Öl. Man findet hier die sehr alte Regel wieder, gemäß der ein Emulgator eine Emulsion in Wasser oder Öl erzeugt, je nachdem er selbst in Wasser oder Öl löslich ist. Die Regel, die wir hier bringen, ist jedoch präziser und allgemeiner, denn sie betrachtet die relativen Löslichkeiten der beiden Teile des Moleküls, wobei diese Löslichkeiten für denselben Emulgator unterschiedlich sein können, je nach Zusammensetzung der wäßrigen Phase oder der Natur des Öls.

E. K. Götte (Düsseldorf). Ich würde vom Herrn Vortragenden gern einige Einzelheiten über die Technik der Filmdrucke von wasserunlöslichen Substanzen wissen, wenn Natriumcetylsulfat anwesend ist, da man hierbei Emulsionen erwarten muß.

J. H. Schulman/Friend (Cambridge). Zu D. G. Dervichian: Ich glaube nicht, daß da zwischen Herrn Dervichian und uns eine unterschiedliche Meinung besteht, da die Benetzbarkeit im wesentlichen durch die freie Energie der Assoziation zwischen Öl- und Paraffinketten der monomolekularen Schicht einerseits und der wäßrigen Phase und den polaren Gruppen der monomolekularen Schicht andererseits gemessen wird, welche wiederum auch die relativen Löslichkeiten der beiden Molekülteile in dem einen oder anderen Mal bestimmen.

Zu E. K. Götte: Experimentelle Einzelheiten der zuletzt entwickelten Methode findet man bei Matalon und Schulman (J. Colloid Science **4**, 89, 1949). Es wird dort eine Methode zum Auswägen des Oberflächendruckes, der durch die absorbierte Schicht von Natriumcetylsulfat bedingt ist, beschrieben. Frühere Methoden bestanden entweder darin, die Oberfläche von adsorbierten Molekülen auf der von der unlöslichen monomolekularen Schicht abgelegenen Seite freizumachen, oder andererseits die Oberflächenspannung auf beiden Seiten des schwimmenden Balkens nach der Ringmethode zu messen. Auf alle Fälle traten keine Störungen durch Emulgierungen ein, da nur eine flüssige Phase anwesend ist.

[1]) F. Lachampt et D. G. Dervichian, Bull. Soc. chim. France **13**, 491 (1946).

Aus dem Institut Pasteur Paris

Das Phasengleichgewicht in kolloiden Lösungen*)

Von D. G. Dervichian

Mit 4 Abbildungen

Zweck dieser Arbeit ist, zu zeigen, daß kolloide Systeme von sehr unterschiedlicher Natur sind, Anlaß zu Phasenreihen gleichen Typs die analoge Gleichgewichtsbedingungen aufweisen. Die Diagramme stellen die Existenzgebiete dieser Phasen so dar, daß die Entmischungsgebiete das gleiche generelle Verhalten zeigen. Dies weist darauf hin, daß die Gesamtheit der Phasengleichgewichtserscheinungen in kolloiden Systemen sich in den allgemeinen Rahmen der Löslichkeitsphänomene fügt und nicht nur Folgeerscheinungen der besonderen Eigenschaften darstellt, die den kolloide Systeme bildenden Stoffen eigen sind.

1. Eiweißlösungen

Die Fällung von Eiweiß durch Salze ist bekannt. Die Niederschläge, die man erhält, sind meist amorph und manchmal kristallin. Um solche Fällungen zu erhalten, verwendet man im allgemeinen relativ hohe Salzkonzentrationen. Aber je nach Konzentration und Temperatur kann man verschiedene Phasentypen bekommen, die sich trennen und mit der Lösung im Gleichgewicht bleiben können. Eine systematische Untersuchung ist für Gelatine von Dervichian und van den Berg[1]) durchgeführt worden. Es handelt sich um eine Rousselotsche Gelatine, die auf basischer Grundlage gewonnen wurde. Die Untersuchung wurde bei einem p_H-Wert von 4 und einer Temperatur von 36,7° C durchgeführt, d.h. also über der Gelierungstemperatur. Wenn man die Ammoniumsulfat-Konzentration in der Lösung variiert, können verschiedene Phasengleichgewichte auftreten, deren Besonderheiten hier beschrieben werden sollen: Niederschlag, Koazervat (d. h. eine relativ konzentrierte isotrope Lösung im Gleichgewicht mit einer verdünnteren) und schließlich gewöhnliche isotrope Lösung, mehr oder weniger konzentriert. Der Niederschlag, der bei stärkeren Salzkonzentrationen auftritt, erscheint undurchsichtig weiß und gummiartig zerfetzt, obgleich er gänzlich verklebt ist, und bildet ein schwammiges Ganzes. Diese Phase zieht sich stets im oberen Teil des Glases zusammen und scheint auf den anderen zu schwimmen. Sie ist eindeutig wahrzunehmen. Vergleichen läßt sie sich mit dem Fällungsprodukt, das man gewöhnlich erhält, wenn man Eiweiß mit Ammoniumsulfat aussalzt. Das Koazervat erscheint wie eine klare Lösung, die ebenso durchsichtig ist, wie die gewöhnliche Gelatinelösung selbst, aber umso stärker gefärbt, je konzentrierter sie ist: Sie sitzt immer unten im Glas, weil sie dichter ist als die im Gleichgewicht befindliche Lösung (wahrscheinlich ist der Niederschlag seinerseits noch dichter als das Koazervat, aber er schwimmt, weil er Luftblasen einschließt, die beim Rühren entstanden sind).

Das Koazervat ist viel zäher als die gewöhnliche Lösung, die Steifigkeit schwankt aber je nach der Konzentration, bei der man arbeitet. Die Gleichgewichtslösung, die auch durchscheinend ist, lagert in mittlerer Höhe unmittelbar über dem Koazervat. Die Trennfläche zwischen diesen beiden Phasen ist sehr deutlich durch den Unterschied in der Farbe und im Brechungsindex der beiden Medien zu erkennen. Diese Trennfläche ist nicht starr und ändert ihre Lage, wenn man das Glas neigt. Die Gleichgewichtsflüssigkeit enthält nur Spuren von Gelatine, die zu gering sind, um genau abgeschätzt zu werden. Nichtsdestoweniger handelt es sich hier um den allgemeinsten Fall, denn die Konzentration in der Gleichgewichtsflüssigkeit ändert sich auch mit der Lage im Diagramm, das weiter unten beschrieben wird.

Man darf diese verschiedenen Phasen nicht mit dem „Gel" verwechseln, das durch seine Steifigkeit charakterisiert ist und in gewöhnlichen Gelatinelösungen auftritt, wenn man die Temperatur erniedrigt, im allgemeinen unter 35°. Überdies kann selbst in Mischungen, die Ammoniumsulfat enthalten, eine gelierte Phase auftreten, wenn der p_H-Wert über dem isoelektrischen Punkt liegt.

In bezug auf die Möglichkeiten von Gleichgewichten zwischen diesen verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von Salz- und Gelatinekonzentration kann man vier verschiedene Fälle unterscheiden (Abb. 1). Für relativ schwache Salzkonzentrationen existiert nur eine einzige Phase, die in der

*) Übersetzt von Dr. Wolf, Weilburg/Lahn.

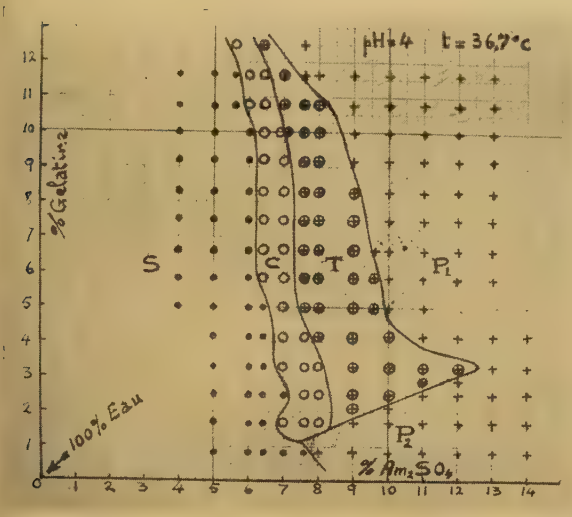


Abb. 1
Systeme Gelatine-Ammoniumsulfat-Wasser bei p_H 4 und 37°C. Existenzbereiche der verschiedenen resultierenden Phasen

gewöhnlichen Gelatinelösung gegeben ist (S). In einem weiteren Bereich existieren zwei Phasen nebeneinander: Das Koazervat und die Gleichgewichtslösung (C). Die betreffenden Mengen dieser beiden Phasen schwanken sowohl mit der Salz-, als auch mit der Gelatinekonzentration. Für große Salzanteile ergeben sich ebenfalls zwei Phasen (P_1 u. P_2). Nur ist hier die konzentriertere Phase der Niederschlag, während das Salzwasser die Gleichgewichtsflüssigkeit darstellt. Zwischen dem Auftreten der Koazervation und des eigentlichen Niederschlages liegt ein vierter Bereich, in dem drei Phasen gleichzeitig auftreten, in folgender Reihenfolge von unten nach oben im Lösungsgefäß geordnet: Koazervat, Gleichgewichtslösung, Niederschlag (T).

Derartige Phasentrennungen sind bereits von Wo. Ostwald und R. Köhler[2]), Bungenberg de Jong und Mitarbeitern[3]), Dervichian und Magnant[4]) und anderen mit verschiedenen Eiweißen und durch Zusatz verschiedener Niederschlagsmittel oder Kolloide durchgeführt worden. Die meisten dieser Versuche waren auf recht enge Konzentrationsintervalle und auf einige besondere Gleichgewichte beschränkt. Aber man findet bei allen mindestens einige der oben beschriebenen verschiedenen Phasentypen.

Man kann sich fragen, ob die Kristalle solcher Eiweißkörper, wie Serum-Albumin oder Hämoglobin, nicht als parakristalline Phasen betrachtet werden müssen, die sich im Gleichgewicht mit den Mutterlösungen befinden.

Schon früher hat Schimper[5]) die Aufmerksamkeit auf das besondere Verhalten der Proteinkristalle in Wasser gelenkt. Er hat gezeigt, wie diese Kristalle aufquellen können, wenn sie in Lösung gehen, und wie sie sich in bestimmten Fällen nicht nur von außen her, sondern auch in ihrem Inneren unter Bildung von richtigen Hohlräumen auflösen. Deswegen hat Langmuir[6]) 1938 angenommen, daß die Proteinkristalle als Koazervate angesehen werden müßten. Wir behalten uns diese Benennung für andere isotrope flüssige Phasen vor und wenden insbesondere in diesem speziellen Fall die Bezeichnung „parakristalline Phase" an.

1941 griff J. Duclaux[7]) dieselbe Idee in exakterer Form auf, indem er annahm, daß man das Gleichgewicht zwischen dem Niederschlag des Proteins und seiner Lösung nicht als ein Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Lösung betrachten sollte, sondern als etwas Analoges zu dem, was man bei den Koazervaten beobachtet, wo alle Stoffe, die zu dem betreffenden System gehören, sich in ungleichen Teilen auf zwei im Gleichgewicht miteinander befindliche Phasen aufteilen.

Die röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur von Protein steht in Übereinstimmung mit den Annahmen, die wir gemacht haben. 1934 haben Bernal und Crowfoot[8]) ein neues Verfahren über Untersuchungen an natürlichen Proteinen veröffentlicht, indem sie Analysen mit Röntgenstrahlen an Proteinkristallen ausführten, die im Gleichgewicht mit ihrer Lösung standen.

Am bemerkenswertesten ist der von F. Perutz[9]) untersuchte Fall des Hämoglobins. Die systematischen Versuchsergebnisse an Hämoglobinkristallen bei verschieden hohem Hydratationsgrad ließen genauere Schlüsse auf die relative Verteilung der Protein- und Wassermoleküle zu. Vom elementaren Zellraum ist 52,4% vom Kristallwasser erfüllt. Perutz konnte zeigen, daß die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit in genügend weiten Grenzen variiert werden kann, wenn man den Kristall in Gleichgewicht mit verschieden hoch konzentrierten Ammoniumsulfat-Lösungen bringt. Die Salzkonzentration in der Kristallflüssigkeit ändert sich proportional mit der Konzentration im umgebenden Wasser ungefähr im Verhältnis 2:3. Diese Variation in der Zusammensetzung des mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Kristalls bestätigt unsere obige Annahme. Die nichtge-

löste Phase darf also sicher nicht so betrachtet werden, als ob sie eine konstante Zusammensetzung wie im Fall des Gleichgewichtes einer mit einer gewöhnlichen Substanz gesättigten Lösung hätte.

2. Lösungen von Zellulose-Azetat

Diese Art von Trennung in verschiedene Typen flüssiger oder fester Phasen ist nicht auf die wäßrigen Lösungen von kolloiden Elektrolyten beschränkt. Völlig verwandte Erscheinungen lassen sich am System Zelluloseazetat-Chloroform-Äthylalkohol beobachten, wenn man die Anteile der verschiedenen Substanzen variiert. Die Koazervation von Zellulosediazetat in Chloroform- und Äthylalkoholmischungen wurde zuerst von A. Dobry untersucht. Das Zellulosediazetat ist in Chloroform allein unlöslich. Fügt man dem Chloroform jedoch eine genügende Menge Alkohol hinzu, dann erhält man volle Löslichkeit. Für Alkoholzusätze aber, die nicht zur Erzielung von voller Löslichkeit ausreichen, zerfällt das System in zwei flüssige Schichten, von denen die eine mehr Azetatzellulose enthält als die andere: Dies ist dieselbe Erscheinung einer Koazervation, über die wir bereits beim Gelatineproblem gesprochen haben. Dobry[10]) hat die Abhängigkeit der Zusammensetzung der beiden Phasen von der Alkoholkonzentration untersucht. Eine allgemeinere Untersuchung wurde von Dervichian und Magnant[11]) ausgeführt, bei der die Anteile aller Lösungspartner systematisch variiert wurden. Man stellt über die Koazervat-Phase hinaus noch andere Phasen und andere Gleichgewichte fest (Abb. 2).

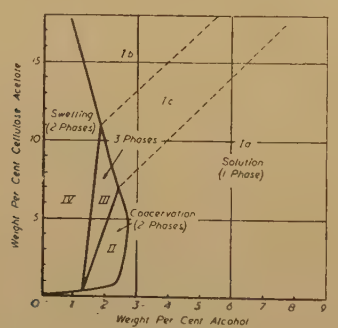


Abb. 2*
Systeme Zelluloseazetat-Chloroform-Äthylalkohol bei Zimmertemperatur. Existenzbereiche der verschiedenen resultierenden Phasen. Im Gebiet Ic erscheint das System heterogen und stellt anscheinend eine Entmischung zwischen den Phasen Ia und Ib dar

*) Diese Abbildungen wurden mit Genehmigung des Verlages einer Arbeit des Verfassers in „Research", London, entnommen.

Azetylzellulosestückchen von einem Azetylgehalt von 54,2% (ausgedrückt in Gewichtsprozenten frei werdender Essigsäure im Verhältnis zur Azetylzellulose), die in reines Chloroform gelegt werden, nehmen an Volumen zu und werden durchscheinend. Fügt man sehr kleine Mengen Äthylalkohol zu, so erhält man eine gequollene, schwammige, mehr oder weniger steife, durchsichtige und nicht am Glas haftende Masse. Der maximale Alkoholanteil, der noch die Ausbildung dieser Phase ergibt, schwankt mit der Azetylzellulosemenge. Diese gequollene Phase ist natürlich im Gleichgewicht mit dem Lösungsmittelgemisch. (Abb. 2, IV).

Für wesentlich höhere Alkoholmengen gelangen wir in den Bereich der Koazervation (Gleichgewicht zwischen 2 flüssigen Phasen), die schon Dobry untersuchte (II).

Zwischen dem Koazervationsbereich und dem der vorangehenden Quellung liegt eine Zone (III), in der die konzentrierte Phase wie eine Mikromischung der beiden Quell- und Koazervat-Phasen erscheint, die wegen ihrer extremen Viskosität nicht zur Trennung gelangt. Dies alles scheint anzuzeigen, daß es sich um einen ternären Bereich handelt: Gleichgewichtsflüssigkeit, Koazervat, gequollene Phase.

Auf der anderen Seite des Koazervationsbereichs (d. h. für größere Alkoholkonzentrationen) tritt nur noch eine einzige isotrope Phase auf (Ia). Jedoch findet man bei größeren Azetylzellulosemengen eine neue homogene, anisotrope Phase, die relativ steif ist (Ib).

Das Zellulosediazetat zerteilt sich also nicht in reinem Chloroform, ist aber gleicherweise unlöslich in reinem Äthylalkohol. Dervichian und Magnant zeigten, daß ebenso wie ein geringer Alkoholzusatz in Chloroform Koazervation wie oben beschrieben bewirkt, auch ein geringer Chloroformzusatz in Alkohol dieselbe Erscheinung hervorruft. Also tritt in beiden Richtungen die Koazervation im Grenzgebiet zwischen Löslichkeit und Unlöslichkeit auf.

3. Seifenlösungen

Vor vielen Jahren haben J. W. MacBain und seine Mitarbeiter[12]) eine beträchtliche Zahl von systematischen Ergebnissen gesammelt, die sich mit den Phasengleichgewichten in Seifenlösungen befaßten. Die Seifenlösungen können drei Phasen aufweisen, die sich einzig durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Die eine ist optisch isotrop, die beiden anderen sind anisotrop

(zwischen gekreuzten Nikols tritt Aufhellung auf); jede Phase existiert in einem wohldefinierten Bereich der Seifenkonzentration. Über diese Bereiche hinaus, d. h. für Totalkonzentrationen zwischen denen von zwei aufeinanderfolgenden Phasen, gibt es Entmischungszonen, in denen beide Phasen getrennt nebeneinander existieren. So reicht z. B. für Natriumpalmitat die isotrope Lösung bei 90°C bis zu einer Seifenkonzentration von 20%. Dann kommt ein Entmischungsbereich, der zur ersten anisotropen Phase (Klumpseife) überleitet, welche zwischen 30 und 50% liegt. Nach einer zweiten Entmischungszone folgt die zweite anisotrope Phase (Kernseife), die sich von 60 bis 70% erstreckt. Bei noch höheren Konzentrationen ist die Seife festkristallinisch und trennt sich von der vorhergehenden Phase. Man beobachtet also in Abwesenheit von Salz Gleichgewichtszustände zwischen zwei parakristallinen Phasen, bzw. einer parakristallinen Phase und einer relativ konzentrierten isotropen Lösung.

Wenn man die Löslichkeitsbedingungen der Seife z. B. durch Verwendung von saurer Seife herabsetzt, werden die Unterschiede zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Phasen ausgeprägter. Die konzentrierten isotropen Phasen verschwinden, und es bleiben nur noch die parakristallinen Phasen übrig. So erhält man mit saurem Kaliumcapronat, wie es Ekwal benutzte, eine parakristalline Phase mit ca. 60 bis 70% Seifengehalt, die sich im Gleichgewicht mit einer Lösung befindet, die sicher weniger als 0,5% Seife enthält.

Eine Verringerung der Löslichkeit kann man ebenso durch Zusatz von Salz erreichen. Die bekannteste Erscheinung ist die Aussalzung, die sich oberhalb einer gewissen Salzkonzentration ergibt, wo sich das System in eine parakristalline Phase, die gleichbedeutend mit der vorbeschriebenen Kernseife ist, und in sehr seifenarme Lauge trennt. Aber McBain und Mitarbeiter haben eine ganze Reihe weiterer binärer und ternärer Gleichgewichte für variable Mengen der drei Grundstoffe Seife-Wasser-Salz untersucht und erläutert, wo die anderen anisotropen und isotropen Phasen auftreten. (Abb. 3).

Bei der Untersuchung eines dieser Bereiche (II) in Sonderheit für das System Kaliumlaurat-Wasser-Kaliumkarbonat haben Dervichian, Titchen und van den Berg[13]) gezeigt, daß alle Eigenheiten der Koazervation auftreten. Durch eine sehr

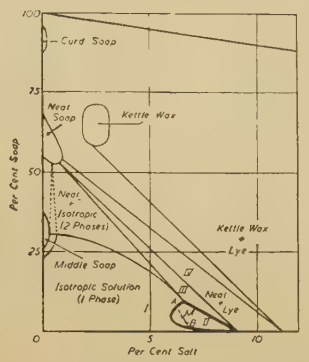


Abb. 3*
Phasendiagramme der Systeme Seife-Salz-Wasser nach MacBain und Mitarbeiter. Die auf der Abbildung verzeichneten Konzentrationen sind willkürlich gewählt und sollen nur Größenordnungen anzeigen, denn die genauen Werte variieren je nach der Natur der Seife und des Salzes. Aber die allgemeine Form der Diagramme ist immer die Gleiche. Bereich I entspricht der isotropen Lösung. Bereich II betrifft die Koazervation (Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen isotropen Phasen). Bereich IV betrifft gewöhnliches Aussalzen: Gleichgewicht zwischen Kernseife (anisotrope Flüssigkeit) und Lauge. Im dreieckigen Gebiet III existieren die drei Phasen Kernseife, isotrope Lösung und Lauge nebeneinander

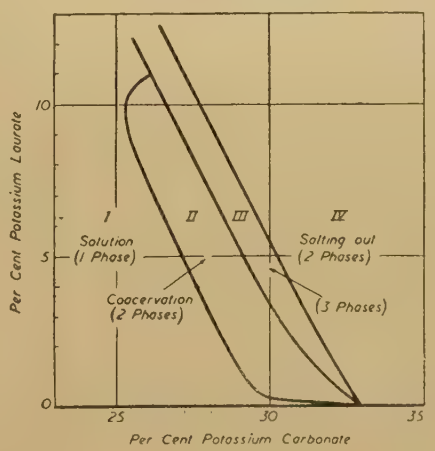


Abb. 4*)
Systeme Kaliumlaurat-Kaliumkarbonat-Wasser bei 28°C. Die verschiedenen Bereiche sind in derselben Weise numeriert wie auf Abb. 3

große Zahl von Messungen haben sie mit großer Genauigkeit den Bereich mit zwei flüssigen isotrope Phasen und den angrenzenden Bereich mit 3 Phasen (zwei flüssige isotrope und eine flüssige anisotrope) festlegen können (Abb. 4).

4. Andere kolloide Elektrolytlösungen

Auch andere Substanzen als Seife können parakristalline Phasen in Lösung ergeben. Nach Sandqvist[14]) hat besonders F. Rinne[15]) die verschiedenen parakristallinen Phasen untersucht, die er bei der Auf-

*) Diese Abbildungen wurden mit Genehmigung des Verlages einer Arbeit des Verfassers in „Research", London, entnommen.

quellung von Bromphenantrensulfosäure in Wasser erhielt. Aber eigentliche Untersuchungen der Phasengleichgewichte sind nicht durchgeführt worden. Alles was man sagen kann, ist, daß diese parakristallinen Phasen bei einem Überschuß an Wasser in Gleichgewicht zu bleiben scheinen. Ebenso verhält sich Lezithin, das — wie bekannt, — im Wasser quillt, und Myelinfiguren hervorbringt. Man sagt manchmal, daß sich das Lezithin im Wasser emulgiert. In Wirklichkeit sind die Körnchen in dieser Emulsion nur Reste von Myelin-Zylindern. Diese Zylinder sind eigentlich flüssige Kristalle, die nur 30—40% Wasser enthalten, und man kann sagen, daß diese durch das Lezithin gegebenen parakristallinen Phasen im Gleichgewicht mit dem Überschuß des Lösungsmittels oder wenigstens mit einer sehr verdünnten Lezithinlösung sind. Die Bildung analoger Systeme durch Vereinigung einer unlöslichen mit einer löslichen Substanz wurde systematisch untersucht durch Dervichian und Magnant[16]). Je nach den Anteilen und der mehr oder weniger großen Löslichkeit der so angesetzten Mischungen erhält man unter Beimischung von Wasser eine Abstufung der Gleichgewichtsformen, die von Myelin-Figuren über anisotrope Tropfen (Friedelsche Stäbchen und Taktoide) und kugelig isotrope Tröpfchen von Koazervaten hinweg bis zur vollständigen Dispersion reichen. Diese verschiedenen parakristallinen oder isotropen Phasen sind wäßrige Lösungen, im Gleichgewicht entweder mit einer viel verdünnteren wäßrigen Lösung oder mit fast reinem Wasser. Ihr Auftreten ist abhängig von der Abschwächung der Löslichkeit, die beim Lezithin auf der hydrophil-hydrophoben Struktur des Moleküls beruht und bei den Mischungen auf dem Ausgleich, der aus der Verbindung eines relativ unlöslichen paraffinartigen Moleküls mit einem Molekül resultiert, dessen hydrophile Gruppe eine viel stärkere Affinität zum Wasser aufweist[17]).

Phasendiagramme und Phasenregel

McBain gebührt das große Verdienst, die Phasenregel auf Seifenlösungen so angewendet zu haben, als ob diese gewöhnliche Lösungen wären. Er hat also mit seinen Mitarbeitern vollständige Diagramme der verschiedenen Phasen für verschiedene Systeme aufstellen können. Die Konzentrationen, denen die einzelnen Phasen entsprechen, sind abhängig von Salz, Seife und Temperatur, aber alle von McBain und seinen Schülern aufgestellten Diagramme weisen die Hauptmerkmale auf, die schematisch in Abb. 3 aufgezeichnet sind. Man kann behaupten, daß die Ergebnisse an Seife die Ausgangshypothese von McBain bestätigt haben. Kann man dies auch von den anderen in diesem Bericht behandelten Systemen sagen?

Zweck dieser Arbeit war es, die große Analogie aller dieser Systeme einmal in bezug auf die dabei festgestellten Phasen und Gleichgewichtsbedingungen aufzuzeigen. Die Gültigkeit der Anwendung der Phasenregel auf kolloide Systeme ist oft erörtert worden. Es ist zweckmäßig, sich hier einen alten Streit wieder ins Gedächtnis zu rufen. Dieser Streit erweckt mehr als ein rein historisches Interesse; er erlaubt uns heute, uns Rechenschaft über Auffassungen zu geben, die man damals über kolloide Lösungen im allgemeinen und über die von Eiweiß im besonderen hatte, Auffassungen, deren Spur man jetzt noch in jüngsten Veröffentlichungen wiederfindet.

Schon 1905 hat Galeotti[18]) versucht, die Gleichgewichtsbedingungen von Albuminen und Globulinen in Anwesenheit von wäßrigen Lösungen verschiedener Salze aufzustellen. Galeotti legte die Löslichkeitszonen in Beziehung zu den Gebieten fest, in denen gleichzeitig zwei Phasen anwesend waren: Die Lösung und das ungelöste Protein. Er bestimmte so die Protein- und Salzkonzentration, die die beiden Bereiche trennten. Unglücklicherweise — wahrscheinlich aus technischen Gründen — waren die so durchgeführten Bestimmungen nicht zahlreich genug und gestatteten ihm nur Andeutungen von dreieckigen Diagrammen zu machen. Obwohl sie auf sehr begrenzte Kurvenelemente beschränkt sind, bestätigt uns die Prüfung dieser Diagramme, daß sie den Entmischungskurven entsprechen, die wir für die Seife in den gleichen Konzentrationsbereichen erhielten. Es genügt, die Diagramme von Galeotti mit den Seifendiagrammen in Abb. 3 zu vergleichen.

1930 hatten McBain und Jameson[19]) ein Diagramm aufgestellt, das sich auf die Globuline im Pferdeserum bezieht. Dieses Diagramm ist viel vollständiger und erinnert stark — wie die Autoren selbst bemerken — an das der Seife. Wie wir sagten, grenzten die auf den Diagrammen von Galeotti bezeichneten Punkte die Existenzbereiche der Lösung und des heterogenen Gemisches

voneinander ab. Ein Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung ergibt sich demnach offenbar für verschiedene Salz- und Proteinkonzentrationen. In einer 1907 in der Z. für Phys. Chemie erschienenen Arbeit beweist Victor Henri[20]), daß eine solche Sachlage thermodynamisch unmöglich ist, denn für drei Grundbestandteile und drei Phasen könnte das System keinen Freiheitsgrad haben, da ja der Druck und die Temperatur konstant wären.

In seiner Antwort erkennt Galeotti[21]) die Richtigkeit einer gewissen Reihe von Einwänden von V. Henri an. Diese Kritik ist aber nicht gerechtfertigt, da ja tatsächlich nicht drei, sondern nur zwei Phasen existieren. Welches ist hier die dritte Phase, auf die V. Henri anspielt?

Zu jener Zeit und während vieler Jahre danach betrachtete man eine kolloide Lösung als ein System mit zwei Phasen: Dem Lösungsmittel und der gequollenen Mizelle. So wurden die von Galeotti untersuchten Systeme, die aus einer Lösung bestanden, die sich im Gleichgewicht mit dem Niederschlag befand, betrachtet als bestehend aus

1. der Phase, die das Lösungsmittel darstellte,
2. der als dispers bezeichneten Phase, die durch die Mizellen in der Lösung gegeben war, und
3. der durch die nicht dispersen Kolloide gebildeten Phase.

Logischerweise hätte man vorziehen sollen, von den experimentellen Ergebnissen Galeottis auszugehen und lieber die theoretische Auffassung zu revidieren, d. h. darauf zu verzichten, eine Kolloidlösung als zweiphasiges System zu betrachten.

Es überrascht festzustellen, wie sehr das Diagramm für das Phasengleichgewicht von Gelatine (Abb. 1) dem für Zelluloseazetat (Abb. 2) gleicht und dieses noch mehr dem für Seife (Abb. 3). Abb. 4 gibt den Koazervationsbereich wieder, sowie das angrenzende ternäre Gebiet, die am System Kaliumlaurat-Kaliumkarbonat-Wasser untersucht wurden[13]).

Das Diagramm, das das Zelluloseazetat betrifft, ist gewissermaßen gegenüber den anderen Systemen im umgekehrten Sinne dargestellt. Tatsächlich wächst hier die Löslichkeit von links nach rechts, d. h. in der Richtung, in welcher der Alkohol zunimmt, während bei der Seife und dem Eiweiß die Löslichkeit von links nach rechts fällt, d. h. mit steigender Salzmenge.

Es ist wichtig, hier darauf hinzuweisen, daß die Diagramme der Phasengleichgewichte für Seife von McBain und seinen Mitarbeitern (Abb. 3) richtige Phasendiagramme sind, d. h. die Zusammensetzung jeder dieser Gleichgewichtsphasen die gleiche für alle Gesamtzusammensetzungen längs einer gleichen Entmischungslinie ist.

Dagegen begrenzen die Diagramme für Zelluloseazetat und Gelatine nur die Bereiche, in denen die verschiedenen Phasengleichgewichte auftreten können. Wo. Ostwald und R. Köhler[2]) bemerkten bezüglich des Systems Gelatine-Sulfosalizylsäure-Wasser, daß die Zusammensetzung jeder der flüssigen Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden, einen gewissen Freiheitsgrad besitzt. Dies ist das gleiche Verhalten wie bei der Koazervation von Zelluloseazetat oder Gelatine: Die Zusammensetzung einer der Gleichgewichtsphasen stellt noch einen Freiheitsgrad dar, während die der anderen festgelegt ist. Dies gilt ebenso für Bereiche mit drei Phasen, deren Begrenzung bei der Gelatine nicht dreiecksförmig ist, wie man es nach der Phasenregel erwarten müßte. Aus der Existenz eines zusätzlichen Freiheitsgrades darf man nicht, wie gewisse Autoren, schließen, daß die Phasenregel nicht anwendbar sei. Die Abweichung rührt davon her, daß man bei der Anwendung der Phasenregel in diesen speziellen Fällen die Tatsache nicht berücksichtigt, daß das Zelluloseazetat und die Gelatine z. B. nicht homogene Bestandteile, sondern aus polydispersen Teilchen zusammengesetzt sind. Tatsächlich hat A. Dobry[22]) sich diese Eigenheit zunutze gemacht, um eine Trennungsmethode von gewissen hochpolymeren Stoffen durch Koazervation zu entwickeln, indem die größeren Moleküle in der einen und die kleineren in der anderen Gleichgewichtsphase angereichert werden. Wir wollen gleichwohl bemerken, daß die Erfahrung zu zeigen scheint, daß der kolloide Bestandteil dann, wenn Abweichungen auftreten, auch nicht als eine einfache Mischung von verschiedenen Stoffen betrachtet werden darf. Denn wenn es auch Abweichungen von der Phasenregel gibt, so genügen die Diagramme in ihrer Gesamtheit doch dem Verlauf, den sie mit einem wohldefinierten Bestandteil nehmen müßten. Für diese polydispersen Bestandteile muß sehr wahrscheinlich noch eine gewisse reziproke Löslichkeit hinzukommen, damit sich eine genügende Einheitlichkeit für die betrachtete

Komponente ergibt. Ohne hier zur theoretischen Seite dieser Frage Stellung zu nehmen, muß man die experimentellen Ergebnisse besonders hervorheben, die den engen Parallelismus im Verhalten sehr verschiedener kolloider Systeme hinsichtlich der verschiedenen Arten dieser Phasen und ihrer Gleichgewichtsbedingungen zeigen.

Résumé

On a déterminé les domaines d'existence des différents types de phases (solutions isotropes, précipités liquides isotropes ou anisotropes et précipités solides) qui peuvent coexister dans différents systèmes colloïdaux lorsque l'on fait varier les conditions de solubilité par l'addition de sel ou de solvant. Les systèmes étudiés sont des solutions de protéine dans l'eau en présence de sel, d'acétate de cellulose dans le mélange chloroforme-alcool éthylique et des solutions de savons dans l'eau en présence de sel.

Les diagrammes représentatifs des différents domaines d'existence et d'équilibres de phases ont la même allure générale pour ces systèmes colloïdaux très différents. En conclusion on discute la question de savoir dans quelle mesure ces diagrammes peuvent être comparés à de véritables diagrammes de phases et dans quelle mesure la règle des phases peut être appliquée à des systèmes colloïdaux.

Schrifttum:

[1]) D.G. Dervichian et H.J. Van den Berg, Bull. Soc. Chim. Biol. **30,** 559 (1948).
[2]) Wo. Ostwald u. R. Köhler, Kolloid-Z. **43,** 131 (1927).
[3]) H. G. Bungenberg de Jong et M. Booy Van Staveren, Proc. Ned. Akad. Wetensch. (Amsterdam) **45,** 601 (1942).
[4]) D. G. Dervichian et C. Magnant, Bull. Soc. Chim. Biol. **29,** 655 et 660 (1947).
[5]) A.F.W. Schimper, Z. Min. **5,** 131 (1881).
[6]) I. Langmuir, J. Chem. Phys. **6,** 873 (1938).
[7]) J. Duclaux, Bull. Soc. Chim. Biol. **23,** 1161 (1941).
[8]) J.D. Bernal et D. Crowfoot, Nature **133,** 795 (1934).
[9]) M.F. Perutz, Nature **149,** 491 (1942); Trans. Farad. Soc. **42** B, 187 (1946).
[10]) A. Dobry, J. Chim. phys. **35,** 387 (1938).
[11]) D. G. Dervichian et C. Magnant, J. Chim. phys. (im Druck).
[12]) J.W. MacBain et A.J. Burnett, J. Chem. Soc. **121,** 1320 (1922); J.W. MacBain, R.D. Vold et M.J. Vold, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 1866 (1938); J.W. MacBain, G.C. Brock, R.D. Vold et M.J. Vold, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 1866 (1938); R.D. Vold et R.H. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 2066 (1938); J.W. MacBain et W.W. Lee, Ind. Eng. Chem. **35,** 917 (1943).
[13]) D. G. Dervichian, R. S. Titchen et H. J. Van den Berg, Bull. Soc. Chim. Paris (im Druck).
[14]) H. Sandquist, Kolloid-Z. **19,** 113 (1916).
[15]) F. Rinne, Trans. Farad. Soc. **29,** 1016 (1933).
[16]) D. G. Dervichian et C. Magnant, Bull. Soc. Chim. Biol. **28,** 419 (1946); Compt. Rend. Biol. **140,** 94 (1946).
[17]) D. G. Dervichian, Compt. Rend. Acad. Sci. **219,** 679 (1944).
[18]) G. Galeotti, Z. phys. Chem. **40,** 492 (1904); **42,** 330 (1904); **44,** 461 (1905); **48,** 473 (1906).
[19]) J.W. Mac Bain et E. Jameson, Trans. Farad. Soc. **26,** 768 (1930).
[20]) V. Henri, Z. phys. Chem. **51,** 31 (1905).
[21]) G. Galeotti, Z. phys. Chem. **54,** 727 (1906).
[22]) A. Dobry, J. Chim. phys. **42,** 109 (1945).

Diskussionsbemerkungen

A. Sippel (Freiburg i.Br.). Welchen Essigsäuregehalt hat das verwendete Zelluloseazetat gehabt?

D.G. Dervichian (Paris). 54,2%.

A. Sippel: Bekanntlich ist es schwer festzustellen, ob eine Lösung von Zelluloseazetat eine echte Lösung ist. Welcher Methoden haben Sie sich bedient, um sich dessen zu vergewissern?

D.G. Dervichian: Dies ist eine Definitionsangelegenheit. Es liegt kolloide Löslichkeit vor. Welche Prüfmethode würden Sie als brauchbares Kriterium betrachten?

A. Sippel: Die Verspinnbarkeit der Lösung.

E. Manegold (Höxter/Westf.). Ist die Aufeinanderfolge der Erscheinungen immer dieselbe?
a) bei der Entmischung: Lösung-Koazervat-3-Phasen-Gebiet-Koagulat
b) bei der Mischung: Koagulat-3-Phasengebiet-Koazervat-Lösung.

D.G. Dervichian (Paris). Die Reihenfolge ist immer die gleiche, aber der eine Zustand kann nicht existieren.

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris

Untersuchungen über die Umwandlungen einiger kolloider Systeme mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung

Von M. Joly

Mit 6 Abbildungen

Einleitung

Die Schwierigkeiten einer strengen Theorie für die Strömungsdoppelbrechung haben oft die Bedeutung und den Wert dieser Technik übersehen lassen, die diese bei Versuchen über etwaige Umwandlungen von kolloiden Systemen hat. Insbesondere haben die verschiedenen Autoren immer ihre Forschung auf hochverdünnte Lösungen beschränkt, um Aufschluß über Form und Größe der Moleküle oder Teilchen in der Suspension zu erhalten.

Dieses Verhalten entspricht großenteils dem Bestreben nach theoretischer Vereinfachung[1]), da nur hier die genaue Berechnung der Beziehung von Auslöschwinkel, Rotationsdiffusionskonstante und Geschwindigkeitsgradient möglich ist. Immerhin darf man nicht vergessen, daß diese Vereinfachung einigermaßen illusorisch ist, da die wirklichen experimentellen Bedingungen nur sehr selten den theoretischen Voraussetzungen entsprechen und es außerdem in den Theorien häufig innere Widersprüche gibt.

So nimmt man z. B. für Teilchen, die einer laminaren Strömung unterworfen sind, an, daß die Brownsche Translationsbewegung ohne Einfluß auf die Strömung ist, was bei gestreckten Teilchen nicht sicher gilt[2]). Man nimmt ebenso an, daß die mittlere Strömung der Flüssigkeit um ein Teilchen die gleiche ist, als wenn die Brownsche Rotationsbewegung nicht existieren würde, auch ein schwacher Punkt für alle hydrodynamischen Theorien[3]).

Ferner setzt die Anwendung der Gesetze der Hydrodynamik bei dem Problem der Orientierung der Teilchen in der Strömung voraus, daß diese von ausreichender Größe sind, während die optische Theorie der Strömungsdoppelbrechung das elektromagnetische Feld im Inneren jedes einzelnen Teilchens als homogen annimmt, was wiederum nur möglich ist, wenn diese sehr klein sind.

Dazu kommt noch, daß man oft sogar Widersprüche in den Berechnungen selbst findet. So wird z. B. in der Arbeit von Snellman und Björnstahl[4]) die Beziehung zwischen dem Auslöschwinkel χ und dem Quotienten σ des Geschwindigkeitsgradienten g durch die Konstante D der Rotationsdiffusion eingeführt, wobei für kleine Werte von σ eine Verteilungsfunktion angewandt wird, die größeren Werten von σ entspricht.

Es ist gleichwohl unbestreitbar, daß die vorhandenen Theorien über die Strömungsdoppelbrechung von sehr großem Nutzen sind trotz ihrer Unzulänglichkeiten, die — wie für viele physikalische Theorien — sich aus der Notwendigkeit ergeben, Theorien so zu entwickeln, daß Berechnungen bei dem gegenwärtigen Stand der Mathematik möglich werden.

Wie ich neuerdings ausgeführt habe[1]), ist trotz der Unvollkommenheit dieser Theorien über die Strömungsdoppelbrechung und ihrer nicht gesicherten Gültigkeit gewissermaßen doch die Anwendung von Methoden, die für große Verdünnungen ausgearbeitet worden sind, auch auf relativ konzentrierte Systeme möglich. Diese Verallgemeinerung ist gestattet, selbst wenn die Einwirkung der Konzentration nicht rechnerisch ausgedrückt werden kann, falls man den nunmehr nur beschränkt quantitativen Charakter der gewonnenen Resultate beachtet.

Tatsächlich ist es praktisch unmöglich, die Schwankungen des Auslöschwinkels, die durch Wechselwirkung der Teilchen hervorgerufen werden, zu berechnen, da das verbotene Volumen für jedes Teilchen nicht nur von deren geometrischer Anordnung, sondern auch von deren energetischer Wechselwirkung abhängt.

Wenn es keine streng quantitative Methode für den Konzentrationseffekt gibt, so kann man doch hoffen, ihn empirisch zu ermitteln. Hierfür genügt es, eine Schar von Kurven $\chi(g)$ für verschiedene Konzentrationen zu konstruieren, daraus die scheinbare Größe der Teilchen zu entnehmen und die Abhängigkeit dieser scheinbaren Teilchengröße als Funktion der Konzentration c zu untersuchen. Man darf jedoch nicht vergessen, daß die Extrapolation auf $c = 0$ gewagt

*) Übersetzt von Dr. Wolf, Weilburg/Lahn.

ist und daß außerdem, falls jene Teilchen, die Ursache der Strömungsdoppelbrechung sind, Zusammenlagerungen kleinerer Partikel darstellen, es ungewiß wird, daß die wirkliche Teilchengröße unabhängig von der Konzentration ist[5]).

Durch diese Methode können wir folglich nicht die genauen Werte der Teilchengröße bestimmen, aber der Vergleich der Relativwerte läßt sich mit großer Genauigkeit durchführen, und wir werden folglich somit durch die Strömungsdoppelbrechung über ein sehr empfindliches Verfahren verfügen, um die Entwicklung kolloider Systeme zu verfolgen und ihre Umwandlungen zu studieren, selbst wenn diese Systeme von einer mittleren Konzentration sind.

Wir setzen uns in der vorliegenden Arbeit zum Ziel, einige Beispiele über spontane Veränderungen mit der Zeit und dem Einfluß der Temperatur und der p_H-Werte sowie der Wechselwirkung mit anderen Substanzen, zu untersuchen.

Methode:

Man weiß, daß eine kolloide Lösung, die gestreckte Teilchen enthält, fast immer Strömungsdoppelbrechung zeigt, wobei der Auslöschwinkel die mittlere Orientierungsrichtung der Teilchen in bezug auf die Strömungsrichtung ergibt.

Um den mittleren Wert der Rotationsdiffusionskonstanten D der Teilchen aus den Werten des Auslöschwinkels χ und des Geschwindigkeitsgradienten g zu bestimmen, haben wir die quasi-empirische Beziehung von Edsall benutzt[6])[7]). Um aus D einen angenäherten Wert der mittleren Teilchenlänge l abzuleiten, haben wir uns im allgemeinen Fall auf die Näherungsformel von W. Kuhn bezogen[8]):

$$D = 8kT/\pi \cdot \eta\, l^3$$

(k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur und η = Viskosität des Lösungsmittels), und in dem Fall, wo wir es mit starren Stäbchen zu tun haben, auf die Formel von Burgers[9]):

$$D = 3kT\left(\ln\frac{l}{d} - 0{,}11\right)/\pi \cdot \eta\, l^3$$

(d = zylindrischer Durchmesser).

Die Apparatur, die für die Messung des Auslöschwinkels benutzt wurde, besitzt koaxiale Zylinder (Abb. 1), wobei der innere Zylinder beweglich ist. Mit Hilfe eines Wechselgetriebes und einer Auswahl innerer Zylinder von verschiedenen Durchmessern kann man den Geschwindigkeitsgradienten von 27 sec^{-1} bis 55 000 sec^{-1} steigern. Ein

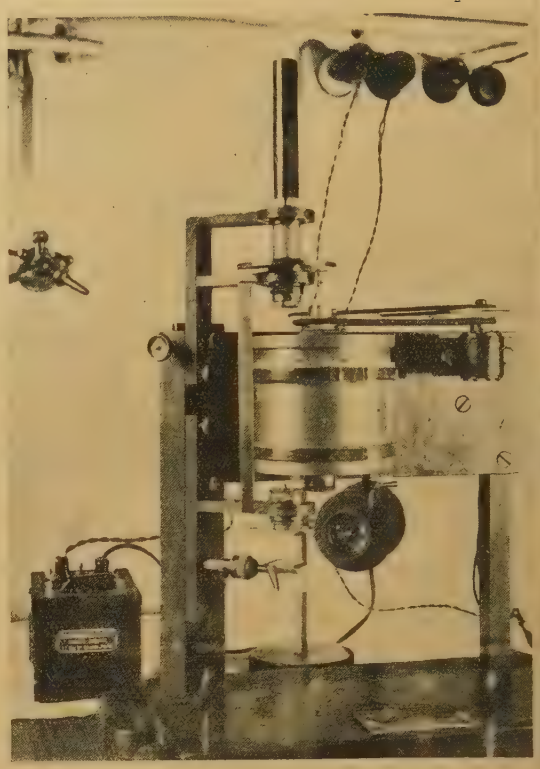


Abb. 1
Apparat zur Messung des Auslöschwinkels

Thermostatengefäß ermöglicht die Regelung der Temperatur und verhindert insbesondere, daß die Temperatur der Lösung sich durch die Reibung erhöht. Die Genauigkeit der Messung des Auslöschwinkels liegt in der Größenordnung eines halben Grades.

Wir haben mit dieser Einrichtung das Verhalten der Gelatinelösungen vor der Gelierung beobachtet, die Bildung von Molekülaggregaten bei der thermischen Denaturierung von Serumalbumin, sowie die Wechselwirkung zwischen Gelatine und anderen Kolloiden.

Verhalten vor der Gelierung

Wenn man bei 40° C eine Gelatinelösung mittlerer Konzentration (z. B. 1,5%) am isoelektrischen Punkt (p_H 6,8 für Rousselotsche Gelatine) beobachtet, stellt man fest, daß diese Lösung ihre Viskosität zeitlich nicht ändert und daß sie keine Strömungsdoppelbrechung zeigt. Dies beweist, daß man es mit globulären Molekülen zu tun hat, was auch durch Elektronenmikroskopie bestätigt wird[10]).

Wenn man andererseits diese Gelatinelösung „härtet", d. h. wenn man sie plötzlich auf Zimmertemperatur bringt und sie dort beläßt, dann beobachtet man, daß ihre

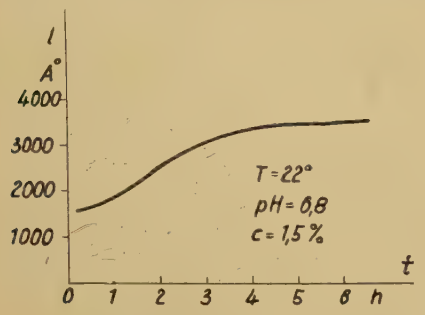


Abb. 2
Mittlere Länge der Gelatineteilchen in Abhängigkeit von der Zeit

Viskosität im Laufe der Zeit wächst, und daß Strömungsdoppelbrechung lange vor der endgültigen Erstarrung auftritt.

Wir haben systematisch dieses Verhalten der Gelatinelösung, d. h. die Änderung der Kurven $\chi(g)$ als Funktion der Zeit, verfolgt [11][12]) (man nimmt als zeitlichen Nullpunkt den Augenblick, in dem man die Lösung auf die Meßtemperatur bringt, während diese Temperatur dann während der gesamten weiteren Umwandlung konstant gehalten wird). Der Verlauf der Kurven zeigt die Anwesenheit von länglichen Teilchen, deren Länge noch mit der Zeit weiter zunimmt (Abb. 2), wobei das Wachstum umso schneller erfolgt, je tiefer die Umwandlungstemperatur liegt.

Es ergibt sich also, daß die Anfangsphase der Gelierung, lange vor dem Zeitpunkt der Erstarrung, durch die Bildung von Fäden, die aus einer rosenkranzförmigen Aneinanderreihung von Gelatinemolekülen bestehen, innerhalb der flüssigen Lösung charakterisiert ist.

Es ist durchaus klar, daß ein solches Teilchensystem nicht monodispers ist. Wenn wir infolgedessen von der Länge der Fäden sprechen, handelt es sich um einen Mittelwert. Da es uns nicht möglich ist, genaue Untersuchungen über die Polydispersion unserer Systeme durchzuführen, lassen wir in erster Näherung gelten, daß als mittlere Teilchenlänge diejenige von Teilchen des monodispersen Systems genommen wird, dessen theoretische Kurve $\chi(g)$ der bei der Untersuchung der Lösung erhaltenen experimentellen am nächsten kommt. Die Teilchen, die sich durch Aggregation von Gelatinemolekülen bilden, sind keine steifen Stäbchen, sondern etwas aufgewickelte Fäden. Man beobachtet nämlich eine Streckung der Teilchen, wenn man sie einem genügend hohen Geschwindigkeitsgradienten unterwirft. So ändert sich z. B. für eine Lösung, die 15 Minuten lang auf 23° gehalten wird, die „mittlere" Teilchengröße von 1400 Å auf 1600 Å, wenn man sie mehrere Augenblicke lang einen Geschwindigkeitsgradienten von 9900 sec^{-1} aussetzt. Wenn man andererseits eine Lösung, die genügend große Fäden enthält, der Scherung unterwirft, kann man sie leicht zerbrechen, selbst bei relativ niedrigen Gradienten, was zeigt, daß die beobachteten Fäden durch Zusammenballung von kugelförmigen Molekülen und nicht durch Aufrollen einer Polypeptid-Kette entstanden sind.

So genügen z. B. bei einer sechs Stunden auf 20° gehaltenen Lösung einige Sekunden mit dem Gradienten 1190, um die mittlere Fadenlänge 1 von 6400 Å auf 4400 Å zu kürzen. Man bekommt eine Vorstellung von der Größenordnung der maximalen Zugkraft, die im Augenblick des Aufsprengens auf das Teilchen wirkt, wenn man in erster Näherung die Beziehung von W. Kuhn [13][14]) anwendet, die für ein zylindrisches Teilchen von der Länge l und dem Durchmesser d, bei einem Geschwindigkeitsgradienten g und in einem Lösungsmittel von der Viskosität η gibt:

$$F = 0{,}75\,\pi \cdot \eta \cdot l \cdot g \cdot d$$

Wenn man den mittleren Durchmesser von Gelatinemolekülen größenordnungsmäßig mit 50 Å annimmt (die verwendete Gelatine war nicht monodispers), kommt man im obigen Fall auf $F = 9 \cdot 10^{-10}$ Dyn, während die Bindungskräfte in den Covalenzbindungen von der Größenordnung 10^{-4} und 10^{-3} Dyn sind. Das zeigt, daß die Kräfte, die in der unmittelbar der eigentlichen Gelierung vorausgehenden Phase in der Molekülbindung der Gelatine vorkommen, van der Waalsscher Art sind.

Unmittelbar vor der Erstarrung ändert sich dann das Bild. Man beobachtet bei zeitlich konstanten Gradienten ein relatives Ansteigen des Auslöschwinkels[11]). Ferner zeigt die Form der Kurven $\chi(g)$ in jedem Moment an, daß man es nicht mehr mit Teilchen zu tun hat, die sich frei in der Strömung orientieren. In der Tat wächst die äquivalente Konstante der Rotationsdiffusion, d. h. die der unabhängigen Teilchen, die den gleichen Werten des Auslöschwinkels entspricht, mit dem Geschwindigkeitsgradienten an[12]). Man erfaßt also hierbei den Augenblick, in dem sich die Fäden, die sich während der vorangegangenen Phase gebildet haben, zu verwickeln und an ihren Berührungspunkten zu verbinden beginnen. Die eigentliche Gelierung ist charakterisiert

durch den Aufbau eines Netzes, das sich in die drei Dimensionen des Raumes ausbreitet.

Wechselwirkungen der Gelatine mit anderen organischen Substanzen.

Die obige Methode stellt ein sehr empfindliches Verfahren zur Untersuchung der Wechselwirkung von Gelatine mit anderen Kolloiden in der Lösung dar [11][12]). Tatsächlich genügt es, die Kurven $l(t)$, der Abhängigkeit der mittleren Teilchenlänge von der Zeit, für Gelatine allein und für die vorliegende Mischung zu vergleichen, wobei Gelatinekonzentrationen und die Versuchstemperaturen die gleichen sind.

Wir haben vor allem das Verhalten von Natriumdodezylsulfat und von Gummiarabicum untersucht.

Die methodische Untersuchung des Systems Gelatine-Natriumdodezylsulfat wurde im Hinblick auf Zusammensetzung, Löslichkeit, Viskosität und Phasengleichgewicht von Pankhurst und seinen Mitarbeitern durchgeführt[15-21]). Die optische Untersuchung der Lösungen im Laufe der Entwicklung erlaubte mir das Studium des Systems in dem Gebiet, wo es keine Phasentrennung gibt.

Für Natriumdodezylsulfat-Konzentrationen, die kleiner als die kritische, für das Auftreten von Mizellen charakteristische Konzentration sind, erfolgt das Wachstum der Fäden rascher als ohne Seifenzusatz. So beobachtet man für eine Mischung, die 1,5% Gelatine und 0,1% Natriumdodezylsulfat enthält, bei einem pH-Wert von etwa 6,8, $^3/_4$Stunde nach dem Härten der 24 Stunden alten Mischung einen Wert von $l = 2750$ Å anstatt $l = 1770$ Å für Gelatine allein unter gleichen Bedingungen. Nach einer Stunde ist $l = 3100$ Å anstatt $l = 1800$ Å. Und $1^1/_2$ Stunde nach der Abkühlung einer 4 Tage alten Mischung ist die Länge der Fäden 3300 Å anstatt 2200 Å für Gelatine allein.

Für Dodezylsulfat-Konzentrationen oberhalb des oben erwähnten kritischen Wertes wird die Gelierung verzögert, die Fasern wachsen langsamer, und zwar umso langsamer, je höher die Dodezylsulfat-Konzentration liegt.

So ist für eine Mischung mit 1,5% Gelatine und 0,4% Natriumdodezylsulfat zwei Stunden nach dem Abkühlen der frisch bereiteten Lösung $l = 2200$ Å statt 2500 Å für reine Gelatine. Zwei Stunden nach Härten einer 24 Stunden alten Mischung ist $l = 1600$ Å statt 2500 Å, und sechs Stunden nach Abkühlung einer 3 Tage alten Mischung ist $l = 2650$ Å statt 3450 Å. Für eine Mischung mit 1,5% Gelatine und 0,84% Natriumdodezylsulfat ist zwei Stunden nach dem Abkühlen der frischen Lösung $l = 1450$ Å statt 2500 Å für Gelatine allein, zwei Stunden nach dem Abkühlen einer 24 Stunden alten Mischung $l = 1000$ Å statt $l = 2500$ Å und sechs Stunden nach Abkühlung der 3 Tage alten Mischung $l = 1300$ Å anstatt 3450 Å.

Die Koazervation der Gelatine-Gummiarabicum-Mischung ist wohlbekannt[22-27]). Die optische Untersuchung des Koazervats gibt uns Einblick in die strukturellen Verhältnisse. Während bei 40° und für einen pH-Wert von etwa 3,5 (optimalen Koazervationsbereich) weder die Gelatine, noch das Gummiarabicum — selbst in konzentrierter Lösung — Doppelbrechung aufweisen, zeigt im Gegensatz dazu das Koazervat deutliche dynamische Doppelbrechung, wenn auch von schwacher Intensität. Aber der Auslöschwinkel liegt in der Größenordnung von 20° und ist nahezu unabhängig von dem Geschwindigkeitsgradienten bei Werten von über 1000 sec^{-1}. Man hat es in diesem Falle mit einem photoelastischen Effekt zu tun, der vergleichbar ist mit dem, den man an konzentrierten Serum-Albumin-Lösungen in stark alkalischen Medium beobachtet[28]). Dies zeigt, daß nicht eine Zusammenballung von Gelatine- und Gummiarabicum-Molekülen — in großen Teilchen durcheinandergemischt — vorliegt, sondern eine quasiperiodische Anordnung der Lösung mit sehr starken Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Komponenten.

Andererseits interessierte es, ob eine Wechselwirkung der beiden Substanzen auch außerhalb des Koazervationsbereichs existierte. Insbesondere wurden die Messungen bei pH-Werten in der Gegend von 6,8 mit dem oben beschriebenen Härtungsverfahren durchgeführt[11][12]). Die gegenseitige Beeinflussung offenbart sich durch eine Verlangsamung des Gelierungsprozesses bei frisch bereiteten Mischungen und eine Beschleunigung der Gelierung bei älteren Ansätzen. Die Bildung von Gelatine-Gummiarabicum-Komplexen scheint also relativ langsam vor sich zu gehen, und das Gummiarabicum setzt, bevor es mit der Gelatine „reagiert", die Frequenz der zwischenmolekularen Zusammenstöße der Gelatine herab,

indem es die Viskosität der Lösung erhöht, und verzögert so die Gelierung. Man hätte also zunächst eine langsame Gelierung der Gelatine in Anwesenheit einer Gummiarabicum-Lösung, und dann eine rasche Gelierung des Gelatine-Gummiarabicum-Komplexes.

So mißt man an einer frisch angesetzten Mischung, die 1,5% Gelatine enthält, bei 22° für 0,5% Gummiarabicum-Gehalt 2½ Stunden nach der Abkühlung $l = 2200$ Å anstatt 2800 Å bei Gelatine allein. Für 1,5% Gummiarabicum erhält man 3 Stunden nach Härten $l = 2700$ Å anstatt 3100 und für 3% Gummiarabicum 3½ Stunde nach Härten $l = 2750$ Å anstatt 3200.

Dagegen ergibt sich bei einer zwei Tage alten Mischung — immer für 1,5% Gelatine und bei 22° — für 0,5% Gummiarabicum 1½ Stunde nach Beginn der Abkühlung $l = 2900$ Å anstatt 2200 Å für Gelatine allein, bei 3% Gummiarabicum 15 Minuten nach Härten $l = 2550$ Å anstatt 1650 Å.

Molekulare Agglutination als Begleiterscheinung bei thermischer Denaturierung von Serum-Albumin

Ein analoges Verfahren erlaubt uns, die Bildung von Fäden zu untersuchen, die bei der thermischen Denaturierung von Serumalbumin von Pferden auftritt[29]). Wir haben dabei besonders gefunden, daß diese Fäden nicht durch Aufrollen von Polypeptidketten gebildet wurden, sondern durch rosenkranzförmige Aneinanderreihung von Serumalbumin-Molekülen. Der Beweis dafür liegt in der Länge der Fäden selbst, die manchmal fast 4000 Å erreicht, während eine Polypeptidkette gleicher Masse wie die eines Serumalbuminmoleküls, völlig gestreckt, 1500 Å nicht überschreiten würde. Es dürfte sehr unwahrscheinlich sein, daß von verschiedenen Molekülen herrührende Ketten sich hintereinander anlagern. Außerdem zeigen unsere Kenntnisse über die langen Ketten in Lösung[30-33]), daß unter unseren Versuchsbedingungen solche Ketten aufgewickelt verharren würden, da die Gradienten, denen unsere Serumalbumin-Lösungen unterworfen werden, 10000 sec^{-1} nicht überschreiten und infolgedessen nicht ausreichen, um eine Kette merklich zu entrollen[34])[35]). Andererseits beobachtet man bei sonst genau gleichen Versuchsbedingungen gerade in der Umgebung des isoelektrischen Punktes die längsten Fäden, so daß man sich nicht auf einen Mechanismus elektrostatischer intramolekularer Abstoßung berufen kann, um ein Abwickeln der Kette zu bewerkstelligen[36-38]).

Alle Untersuchungen sind mit einem kristallisierten Serumalbumin durchgeführt worden, das ohne Puffer dialysiert wurde. Die Lösungen wurden durch Verdünnung aus ursprünglich konzentrierter Lösung hergestellt. Die p_H-Werte wurden mit HCl bzw. NaOH abgeglichen. Weder Pufferungsmittel, noch irgendein viskositätssteigender Zusatz wurde beigefügt. Unmittelbar nach einer bestimmten Erhitzungszeit wurden die Lösungen auf Zimmertemperatur „abgeschreckt", und die Messungen wurden — wenn nicht anders angegeben — ungefähr 10 Minuten später vorgenommen.

Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse sind die folgenden:

Für gleiche Serumalbumin-Konzentration, gleichen p_H-Wert und gleiche Erhitzungsdauer wächst die mittlere Teilchenlänge mit der Erhitzungstemperatur (Abb. 3).

Für gleiche Proteinkonzentration, gleichen p_H-Wert und gleiche Erhitzungstemperatur wächst die mittlere Teilchenlänge mit der Erhitzungsdauer (Abb. 4).

Wenn alle anderen Bedingungen die gleichen bleiben, wächst die mittlere Teilchenlänge sehr schnell mit der Konzentration im Zeitpunkt des Erhitzens an (Abb. 5).

Für genügende Konzentration, entsprechende Erhitzung und einen angemessenen p_H-Wert-Bereich findet die Gelierung[39-43]) durch einen Mechanismus statt, der dem oben für die Gelatine beschriebenen vergleichbar ist[44]).

Die langen Fäden, die sich während der Erhitzung bilden, sind bei Zimmertemperatur nicht unbegrenzt stabil; sie zerfallen im Laufe der Zeit in viel kleinere Bruchstücke. Die Aggregation scheint nie vollständig reversibel zu sein (selbst nicht nach mehr als 30 Tagen). Man beobachtet, daß die Verkürzung der Teilchen im Laufe der Zeit schneller in saurem als in alkalischem Medium erfolgt, und zwar umso rascher, je weiter man sich vom isoelektrischen Punkt entfernt, und umso langsamer, je höher die Erhitzungstemperatur ist.

Allgemein läßt sich sagen, daß die mittlere Teilchenlänge, solange keine Gelierung oder kein Niederschlag eintritt, und alle anderen Bedingungen die gleichen sind, umso größer ist, je näher man sich am isoelektrischen Punkt befindet (Abb. 6). Wenn der

p_H-Wert während der Erhitzung in hohem Grade die mittlere Teilchengröße bedingt, haben die späteren Änderungen des p_H-Wertes nur einen schwachen Einfluß auf deren Länge. Die erste Veränderung, die durch die Erhitzung hervorgerufen wird, bleibt trotz späterer Behandlungen im großen Ganzen erhalten. Dies zeigt, in welchem Maße die Eigenschaften der Eiweißsysteme von ihrer Vorgeschichte abhängen.

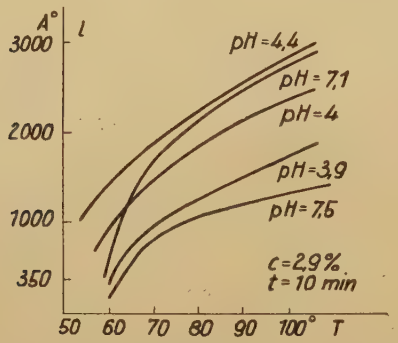


Abb. 3
Mittlere Länge der Serumalbuminteilchen in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur

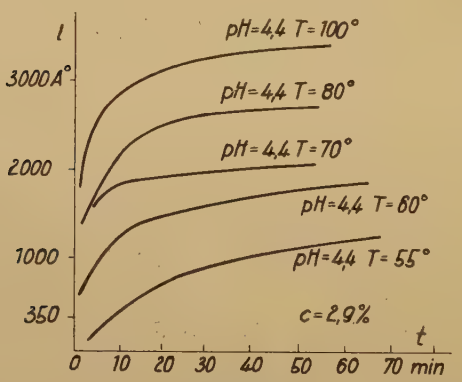


Abb. 4
Mittlere Länge der Serumalbuminteilchen in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer

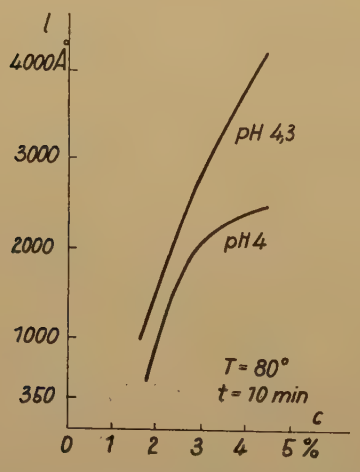


Abb. 5
Mittlere Länge der Serumalbuminteilchen in Abhängigkeit von der Konzentration

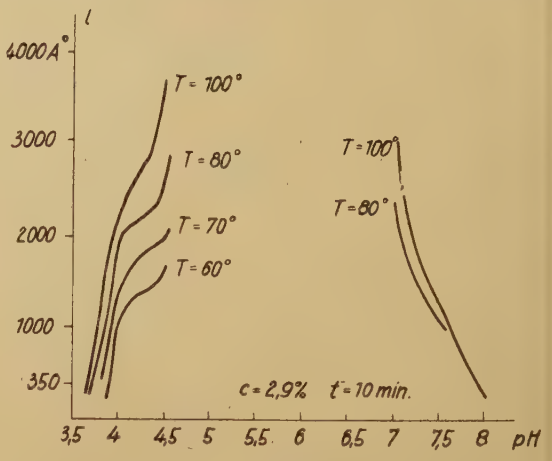


Abb. 6
Mittlere Länge der Serumalbuminteilchen in Abhängigkeit vom pH.

Es scheint, daß man bei der thermischen Denaturierung den Mechanismus der Zusammenballung von Eiweißmolekülfäden in folgender Weise betrachten kann: Die thermische Bewegung ruft die Lockerung oder den Bruch intramolekularer Bindungen hervor, wodurch vorher im Inneren der Moleküle gebundene Gruppen frei und auf diese Weise verfügbar werden, um intermolekulare Bindungen in besonderen Punkten von verschiedenen Molekülen hervorzurufen.

Die Ausbildung dieser Bindungen scheint sich in zwei Abschnitten zu vollziehen: Bei den Stößen zwischen den denaturierten Molekülen bilden sich Aggregate, deren Kohäsion durch van der Waalssche Kräfte gegeben ist, und erst die Aufrechterhaltung des Kontaktes zwischen den Molekülen durch diese Kräfte macht die Ausbildung viel stärkerer Bindungen möglich, wie z. B. von Wasserstoffbindungen, Salzbrücken oder Esterbindungen.

Die erste, nur mit schwachen Energien erfolgende Bindung ist erwiesen durch die Tatsache, daß sehr oft schwächste Kräfte genügen, um die Fäden zu zerbrechen, von der Größenordnung von $9 \cdot 10^{-9}$ Dyn, wie bei den Gelatinefäden. Die spätere Ausbildung von stärkeren Bindungen erklärt bis zu einem gewissen Grade die Langsamkeit und die nur teilweise vorhandene Umkehrbarkeit der Aggregation durch Hitzedenaturierung und läßt vor allem die beträchtliche Hysteresis verstehen, die man in der Auswirkung von sukzessiven p_H-Wertsänderungen beobachtet[29]).

Résumé

On montre dans quelle mesure la détermination de l'angle d'extinction des systèmes colloïdaux moyennement concentrés qui présentent de la biréfringence d'écoulement permet d'en suivre avec une grande précision l'évolution au cours du temps et sous l'action de différents agents physiques ou chimiques.

On fait l'étude détaillée du mécanisme d'agglutination moléculaire qui précède la prise en masse des gels de gélatine et on applique cette méthode d'investigation à l'étude des interactions entre la gélatine et d'autres colloïdes.

On étudie de même les modalités de l'agrégation moléculaire qui accompagne la dénaturation thermique de la serumalbumine et on en suit les variations en fonction de la température de chauffage, de la durée de chauffage, de la concentration et du p_H.

Une interprétation du mécanisme de la dénaturation est proposée.

Schrifttum:

[1]) M. Joly, J. Chim. Phys. **46,** 316 (1949).
[2]) F. R. Eirich, J. Colloid Sci. **4,** 189 (1949).
[3]) Ch. Sadron, Intern. Congress Rheology, (Scheveningen 1948).
[4]) Snellman et Björnstahl, Kolloid-Beih. **52,** 403 (1941).
[5]) M. Joly, Bull. Soc. Chim. Biol. **31,** 108 (1949).
[6]) Foster et Edsall, J. A. C. S. **67,** 617 (1945).
[7]) Edsall, Foster et Scheinberg, J. A. C. S. **69,** 2731 (1947).
[8]) W. Kuhn, Z. Phys. Chem. **161 A** I. (1932).
[9]) Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938).
[10]) P. Grabar, J. Morel et J. Giuntini, Communication privée.
[11]) M. Joly, Bull. Soc. Chim. Biol. **30,** 398 (1948).
[12]) M. Joly, Bull. Soc. Chim. Biol. **31,** 105 (1949).
[13]) W. Kuhn, Z. Phys. Chem. **161 A,** 427 (1932).
[14]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **62,** 269 (1933).
[15]) K. G. Pankhurst et Smith, Trans. Farad. Soc. **40,** 565 (1944).
[16]) K. G. A. Pankhurst et Smith, Trans. Farad. Soc. **41,** 630 (1945).
[17]) Harris, Pankhurst et Smith, Trans. Farad. Soc. **43,** 506 (1947).
[18]) Pankhurst et Smith, Trans. Farad. Soc. **43,** 511 (1947).
[19]) Pankhurst, Bull. Soc. Chim. Biol. **31,** 703 (1949).
[20]) Pankhurst, Surface Chemistry (London 1949), 109.
[21]) Pankhurst, Discussion Farad. Soc. 1949 (im Druck).
[22]) Bungenberg de Jong et Deckker, Biochem. Z. **212,** 318 (1929).
[23]) Bungenberg de Jong et Deckker, Kolloid-Beih. **43,** 143 et 213 (1936).
[24]) Bungenberg de Jong et Brandhof-Schoegen, Proc. Roy. Ac. Amst. **44,** 1104 (1941).
[25]) Bungenberg de Jong et Hoskam, Proc. Roy. Ac. Amst. **45,** 59, 387 et 585 (1942).
[26]) Bungenberg de Jong et Kok, Proc. Roy. Ac. Amst. **45,** 51, 67, 76 et 204 (1942).
[27]) Bungenberg de Jong et Landsmeer, Proc. Roy. Ac. Amst. **51,** 137 (1948).
[28]) E. Barbu et M. Joly, Bull. Soc. Chim. Biol. (erscheint demnächst).
[29]) M. Joly et E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. (im Druck).
[30]) Ch. Sadron, Cah. Phys. **16,** 65 (1943).
[31]) Ch. Sadron, Mém. Serv. Chim. Etat. **30,** 92 (1943).
[32]) Ch. Sadron, Industr. Plast. I, **1945,** 2.
[33]) Ch. Sadron, J. Chim. Phys. **44,** 22 (1947).
[34]) Signer et Sadron, Helv. Chim. Acta. **19,** 1324 (1936).
[35]) Frenkel, Act. Phys. Chim. URSS. **19,** 51 (1944).
[36]) J. J. Hermans et Overbeck, Bull. Soc. Chim. Belgique **57,** 154 (1948).
[37]) Kuhn, Kunzle et Katchalsky, Bull. Soc. Chim. Belgique **57,** 421 (1948).
[38]) Guinand, Boyer-Kawenoki, Dobry et Tonnelat, C. R. **229,** 143 (1949).
[39]) E. Barbu et M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. Biol. **30,** 553 (1948).
[40]) E. Barbu et M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. Biol. **31,** 110 (1949).
[41]) E. Barbu et M. Macheboeuf, C. R. Soc. Biol. **142,** 123 (1948).
[42]) E. Barbu et M. Macheboeuf, Ann. Inst. Pasteur **74,** 300 (1948).
[43]) E. Barbu et M. Macheboeuf, Ann. Inst. Pasteur **75,** 226 et 426 (1948).
[44]) E. Barbu et M. Joly, Bull. Soc. Chim. Biol. (erscheint demnächst).

Diskussionsbemerkungen:

J. B. Donnet (Straßburg). Die Kenntnis der Streckung der Teilchen in Lösungen (bei unendlicher Verdünnung) ist auf Grund von Strömungsdoppelbrechungsmessungen nicht möglich, da, falls das Volumen nicht gleichzeitig bekannt ist, die Formel

$$D = \frac{kT}{8\eta V} r(p)$$

tatsächlich zwei Variable V und p hat. Die aus der Doppelbrechung allein errechneten Werte sind nur bei Annahme konstanten Volumens bekannt und die errechneten Dimensionen können daher sehr fehlerhaft sein.

Gibt es bei den starken Geschwindigkeitsgradienten, bei denen der Autor arbeitet, schon Turbulenz?

M. Joly (Paris). 1. Die untersuchten Lösungen waren genügend viskos, um keine Turbulenz im Gebiet des verwendeten Geschwindigkeitsgradienten zu geben.

2. Um aus den Messungen des Auslöschwinkels die exakten Werte der Teilchengröße abzuleiten, muß man deren Volumen kennen. Man muß außerdem über die Gestalt der Teilchen und darüber klar sein, daß das System monodispers ist, was offenbar nicht immer der Fall zu sein scheint.

Trotzdem die Anwendungen der angenäherten Relation von Kuhn uns nur eine ziemlich großzügige Größenordnung der mittleren Länge der Teilchen zu schätzen gestattet, erlaubt sie uns mit großer Genauigkeit den Vergleich von Systemen untereinander und damit die Verfolgung des Zieles, die wir uns gesetzt haben. Die strenge Bestimmung der Gestalt der Teilchen ist ein ganz anderes Problem, das wir bis hierher noch nicht anstrebten.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen

Von G. V. Schulz

Mit 13 Abbildungen

Die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung geht auf die in den Zwanziger Jahren gemachten Beobachtungen von Staudinger und Mitarbeitern[1]) zurück, daß die Viskositätserhöhung, welche verschiedene Stoffe mit linearen Molekülen in einem Lösungsmittel verursachen, ihrem kryoskopischen Molekulargewicht proportional ist. Die theoretischen Vorstellungen auf diesem Gebiet haben sich seitdem mehrfach gewandelt, ohne daß bis heute ein endgültiger Abschluß erreicht worden ist. Der eigentliche Fortschritt ist durch systematische empirische Untersuchungen erreicht worden, und diese haben dazu geführt, daß wir heute den Anwendungsbereich und die Zuverlässigkeit der Methode ziemlich sicher beurteilen können. Die praktische Bedeutung der Methode liegt in ihrer einfachen und präzisen Durchführbarkeit, welche sie bei allen Untersuchungen, die größere Reihenmessungen erfordern, unentbehrlich macht.

Wir besprechen in folgendem zunächst die praktische Frage der Gewinnung einer geeigneten Materialkonstante (Abschnitt I), sodann im Abschnitt II die Beziehungen zwischen dieser Konstante und dem Molekulargewicht, soweit sie durch experimentelle Untersuchungen gesichert sind. Im Abschnitt III wird die Möglichkeit besprochen, durch vergleichende osmotische und viskosimetrische Untersuchungen die Uneinheitlichkeit polymolekularer Stoffe zu ermitteln. Im Abschnitt IV gehen wir auf die Theorien ein. Wir können uns hierbei kurz fassen, weil die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung eine Relativmethode ist, die erst dann anwendbar ist, wenn man sie auf dem Stoffgebiet, das man bearbeitet, an eine Absolutmethode (osmotischer Druck, Ultrazentrifuge, neuerdings auch Lichtzerstreuung) durch entsprechende Eichmessungen angeschlossen hat.

I. Gewinnung einer Materialkonstante (Viskositätszahl)

a) Eliminierung der Abweichungen vom Newtonschen Gesetz

Lösungen linearer makromolekularer Stoffe verhalten sich bekanntlich nicht gemäß dem Newtonschen Strömungsgesetz, welches Proportionalität zwischen Fließgeschwindigkeit und Schubspannung fordert. In Kapillarviskosimetern treten daher die bekannten Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz auf. Von Staudinger und Mitarbeitern[3])[4]) ist diese Erscheinung an einem umfangreichen Material beobachtet worden. Eingehende Untersuchungen, besonders von Philippoff[5]) zeigten dann, daß die Viskosität einer derartigen Lösung zwei voneinander stark unterschiedene Grenzwerte aufweist, nämlich einen höheren (η_0) bei sehr kleinen und einen beträchtlich tieferen (η_∞) bei sehr hohen Geschwindigkeitsgefällen. In Abb. 1 sind diese Verhältnisse skizziert.

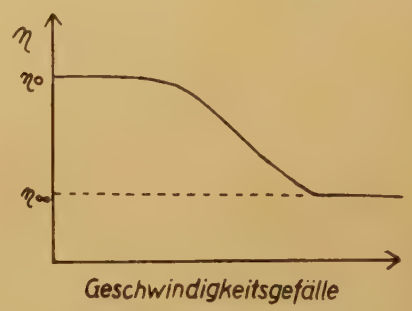


Abb. 1
Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle

Zur Gewinnung einer Materialkonstante ist nur der Wert η_0 geeignet; man muß daher entweder die gemessene Viskosität aus einer Reihe zum Geschwindigkeitsgefälle 0 extrapolieren oder von vorn herein bei so kleinem Geschwindigkeitsgefälle arbeiten, daß man unmittelbar den Wert η_0 erhält. Letzteres kann man mit ausreichender Genauigkeit durch die Verwendung geeignet dimensionierter Kapillar-Viskosimeter erreichen, wie der Verfasser[6]) durch entsprechende Rechnungen zeigte. Als Anhaltspunkt mögen folgende Angaben genügen. Beträgt das ausfließende Volumen 0,5 — 1,0 cm^3, dann soll die Ausflußzeit für das LM 60 — 120 sec betragen. Der Durchmesser der Kapillare liegt dann i. a. zwischen 0,3 und 0,4 mm. Arbeitet man mit größeren Volumina und entsprechenden Kapillarendurch-

messern, so ist der Hagenbacheffekt zu berücksichtigen, den man bei den oben angegebenen Dimensionen vernachlässigen kann*).

b) Die Viskositätszahl

An Stelle der relativen Viskosität

$$\eta_r = \frac{\eta\,(\text{Lösung})}{\eta\,(\text{Lösungsmittel})} \tag{1}$$

benutzt man zur Charakterisierung des gelösten Stoffs nach Staudinger die spezifische Viskosität

$$\eta_{sp} = \frac{\eta\,(\text{Lösung}) - \eta\,(\text{Lösungsmittel})}{\eta\,(\text{Lösungsmittel})} = \eta_r - 1 \tag{2a}$$

Wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, kann man ohne wesentlichen Fehler statt der Viskositäten die Ausflußzeiten t verwenden, sodaß

$$\eta_{sp} = \frac{t\,(\text{Lösung}) - t\,(\text{LM})}{t\,(\text{LM})} \tag{2b}$$

ist. Bei höheren Konzentrationen ist selbstverständlich die Dichte zu berücksichtigen.

Da der Wert η_{sp}/c mit der Konzentration ansteigt, dient als Materialkonstante eines Stoffs (in einem bestimmten LM) der Grenzwert für die Konzentration $c = 0$. Es wird demnach als Viskositätszahl die Größe

$$Z_\eta \equiv \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c=0} \tag{3}$$

definiert. Grundsätzlich gewinnt man diesen Wert durch Extrapolation aus einer Reihe von bei verschiedenen Konzentrationen bestimmten η_{sp}/c-Werten. Diese Extrapolation kann man graphisch ausführen (vergl. Abb. 2a). Exakter ist es, die Grenzwertbildung rechnerisch auf Grund einer experimentell gesicherten Gleichung zwischen η_{sp}/c und c vorzunehmen. Hierfür stehen grundsätzlich eine Anzahl verschiedener Formeln zur Verfügung[5]). Sehr bequem zu handhaben ist die von G. V. Schulz und F. Blaschke[7]) auf Grund experimentellen Materials aufgestellte Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z_\eta\,(1 + k_\eta\,\eta_{sp}). \tag{4}$$

Ursprünglich war k_η als eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische empirische Konstante gedacht. Es zeigte sich jedoch, daß der Wert von k_η in ganz verschiedenartigen Stoffgebieten innerhalb der Fehlergrenzen den übereinstimmenden Wert 0,28 besitzt, wie aus Tabelle 1 hervor-

*) Es ist zweckmäßig, die Lösung, bevor man sie in das Viskosimeter füllt, durch ein kleines Glasfrittenfilter zu schicken.

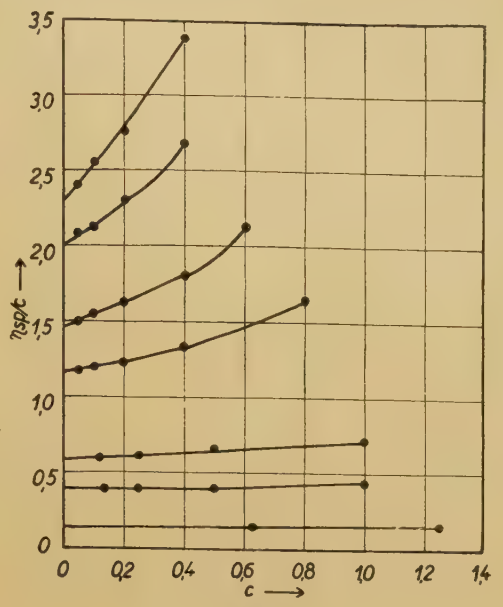


Abb. 2a

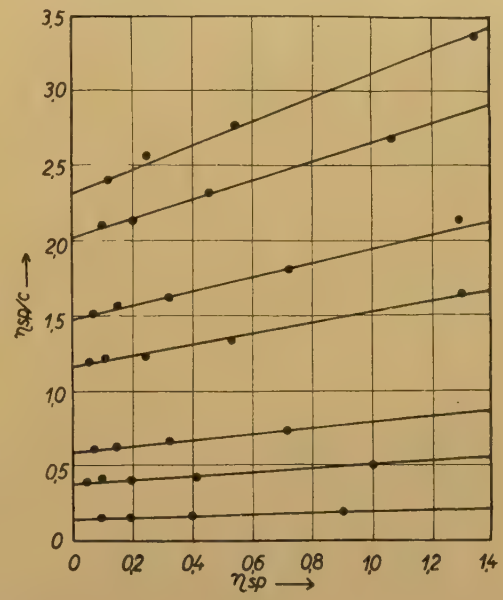


Abb. 2b Kontrolle von Gleichung (4). Nitrozellulosen in Azeton

geht. Es ist daher möglich, Z_η aus dem bei einer Konzentration*) gemessenen η_{sp}/c-Wert nach der Gleichung

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c\,(1 + 0{,}28\,\eta_{sp})} \tag{5}$$

*) Man wählt die Konzentration zweckmäßig so, daß η_{sp} zwischen 0,2 und 1,5 liegt. Bei kleineren Konzentrationen ist die Messung ungenau, bei höheren Konzentrationen wird die Gültigkeit von Gleichung (4) unsicher. Die Gleichung ist neuerdings von Smets[10]), Wißler[11]) u. a. untersucht und zum Teil erweitert worden.

auszurechnen. Man erkennt aus Abb. 2, daß η_{sp}/c sehr gut linear mit η_{sp}, jedoch komplizierter mit c ansteigt.

Tabelle 1

K_η-Wert in verschied. polymerhomologen Reihen

Stoff	Lösungsmittel	Anzahl d. Polymeren	K_η	Zitat
1. Zellulose	Schweizerlösung	10	0,285	6
2. Nitrozellulose	Azeton	8	0,315	7
3. Polystyrol	Toluol	9	0,27	8
4. Polystyrol	Methyl-Äthylketon	2	0,29	8
5. Polymethakrylsäureester	Chloroform	7	0,29	5,8
6. Polyisobutylen	Chloroform	3	0,26	8
7. Buna	Chloroform	3	0,25	9
		Mittelwert	0,285	

In der amerikanischen Literatur wird vielfach eine andere Normierung verwendet, welche jedoch, wie sich leicht zeigen läßt, mit der oben beschriebenen sachlich übereinstimmt. Im Gültigkeitsbereich der Arrheniusschen Gleichung

$$\ln \eta_r = k\, c\,, \tag{6}$$

kann man die Konstante

$$k = \frac{\ln \eta_r}{c} \tag{7}$$

als Materialkonstante verwenden. Allerdings gilt auch Gleichung (6) nicht sehr genau. Kraemer[12]) definiert daher als Materialkonstante die „intrincic viscosity"

$$[\eta] = \left[\frac{\ln \eta_r}{c}\right]_{c=0} \tag{8}$$

Aus folgendem ergibt sich, daß die nach (3) und (8) definierten Grenzwerte übereinstimmen[13]). Wegen (1) kann man den Logarithmus in die Reihe

$$\ln \eta_r = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} + \frac{1}{2}\eta_{sp}^{\,2} + \ldots$$

entwickeln, von der bei kleinen Konzentrationen nur der lineare Summand zu verwerten ist. Daher ist

$$\left[\frac{\ln \eta_r}{c}\right]_{c=0} = \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c=0},$$

und somit gilt streng

$$Z_\eta = [\eta]\,. \tag{9}$$

Gleichung (9) ist allerdings daran gebunden, daß das Konzentrationsmaß in beiden Fällen übereinstimmt; offenbar ist die Dimension beider Grenzwerte eine reziproke Konzentration. In dieser Hinsicht besteht

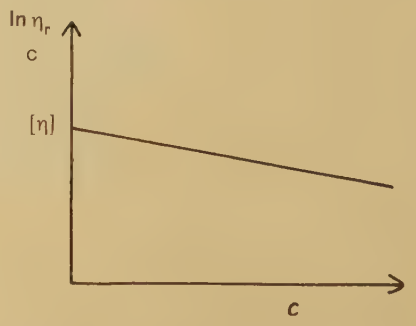


Abb. 3
Extrapolation nach der Arrheniusschen Gleichung

ein Unterschied zwischen den amerikanischen und deutschen Werten. Staudinger und seine Schule verwenden als Konzentrationsmaß das g/lit, da man hierbei engeren Anschluß an das chemische Konzentrationsmaß Mol/lit bzw. Grundmol/lit erhält. Die amerikanischen Autoren drücken die Konzentration meist in g/100 ccm Lösung oder g/ccm Lösung aus. Sieht man hiervon zunächst ab, so kann der Ausdruck „intrinsic viscosity" unbedenklich durch „Viskositätszahl" übersetzt werden, wobei man nur auf das Konzentrationsmaß zu achten hat. Es scheint mir zweckmäßig, nur die beiden Konzentrationsmaße g/lit und g/ccm zu verwenden. Letzterer Maßstab ist bei theoretischen physikalischen Berechnungen oft wegen des engen Anschlusses an das CGS-System recht bequem.

c) Einfluß des Lösungsmittels

Leider ist die Viskositätszahl keine eindeutige Materialkonstante des gelösten Stoffs, da auch das LM auf sie einen erheblichen Einfluß hat. In extremen Fällen unterscheidet sich Z_η in verschiedenen Lösungsmitteln um den Faktor 2—3. In guten Lösungsmitteln bekommt man allgemein höhere Z_η-Werte, als in schlechten. Als gute Lösungsmittel sind hierbei solche bezeichnet, in denen eine stärkere Wechselwirkung zwischen LM und gelöster Substanz statthat. Man ist versucht, als Maß hierfür die Lösungswärme zu verwenden. Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Messungen, die im hiesigen Institut von Herrn Dr. Hellfritz ausgeführt wurden, geht jedoch hervor, daß man keinen klaren Zusammenhang mit der Viskositätszahl und der Fällbarkeit erhält. Letztere beiden Eigenschaften gehen symbat und stehen wahrscheinlich in einem übersichtlichen Zusammenhang mit der Verdünnungswärme und dem Anstieg des osmotischen Drucks mit der Konzentration, so daß vor-

aussichtlich mit Hilfe dieser Eigenschaften eine sichere Charakterisierung der Güte eines LM erreicht werden kann.

Tabelle 2
Charakterisierung von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln (alles bei 20°C)

LM	$-\eta_{sp}/c$	Fällungstitration*) γ^*	Lösungswärme in cal/g Polystyrol**)
Benzol	0,1040	0,312	−3,49
Toluol	0,0976	0,296	−3,78
O-Xylol	0,0953	0,285	−3,03
Cyclohexan	0,0862	0,243	−2,12
Mesitylen	0,0808	0,238	−2,43
Äthylazetat	0,0576	0,147	−2,48
Cyclohexan	0,0443	0,094	+0,56

In den guten Lösungsmitteln liegen die Viskositätszahlen i. a. dicht beieinander. Außerdem sind in den guten Lösungsmitteln die Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymeren einer Reihe schärfer ausgeprägt (vgl. das unten über Polystyrol Gesagte). Es ist daher zweckmäßig für jede polymerhomologe Reihe, ein möglichst gutes LM als Standard zu nehmen und die darin gemessenen Viskositätszahlen mit einer Absolutmethode, z. B. der osmotischen, zu eichen.

d) Der Einfluß der Polymolekularität

Die meisten makromolekularen Stoffe, für welche die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung anwendbar ist, sind polymolekular, d. h. sie bestehen aus Komponenten verschiedenen Molekulargewichts. Der Durchschnittswert, den eine bestimmte Methode für das Molekulargewicht liefert, hängt dann von 2 Faktoren ab:

1. Der Verteilungsfunktion der Molekulargewichte, die in dem polymolekularen Stoff vorliegt.
2. Der funktionellen Abhängigkeit der gemessenen Eigenschaftsgröße (in unserem Fall der spezifischen Viskosität) vom Molekulargewicht, bzw. dem Polymerisationsgrad.

Sei m_P der Gewichtsanteil der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P[13]). Dann ist m_P eine Funktion von P, die als Massenverteilungsfunktion H bezeichnet sei:

$$m_P = H(P). \tag{10a}$$

Bei hohen Polymerisationsgraden können wir H als stetige Funktion ansehen; dann ist

$$dm = H(P)\,dP \tag{10b}$$

der Gewichtsanteil aller Komponenten mit Polymerisationsgraden zwischen P u. P + dP (bei großen P kann dP mehrere Einheiten betragen).

Die osmotische Methode liefert einen Durchschnitt, der durch die Gleichung

$$\overline{P} = \frac{1}{\sum_{P=1}^{\infty} (m_P/P)} \tag{11a}$$

bzw.

$$\overline{P} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{H(P)}{P}\,dP} = \frac{1}{\int_0^{\infty} h(P)\,dP} \tag{11b}$$

bestimmt ist. Die Funktion $h(P) = H(P)/P$ bezeichnet man auch als Häufigkeits-Verteilungsfunktion[14]). Der Verfasser schlug vor, diesen Durchschnittswert als mittleren Polymerisationsgrad zu bezeichnen, und so aus allen anderen Durchschnittswerten herauszuheben. Bei allen stöchiometrischen, thermodynamischen und reaktionskinetischen Untersuchungen ist allein der so definierte mittlere Polymerisationsgrad (bzw. das mittlere Molekulargewicht) verwendbar. Man bezeichnet ihn auch als Zahlendurchschnitt (number average)[15]).

Der Durchschnittswert der viskosimetrischen Methode liegt höher als $\overline{P}$. Wenn die Staudingersche Gleichung (vgl. den nächsten Abschnitt) gültig ist, ist er durch die Gleichung

$$P_w = \sum_{P=1}^{\infty} P m_P \tag{12a}$$

bzw.

$$P_w = \int_0^{\infty} P\,H(P)\,dP \tag{12b}$$

definiert. Bei bestimmten Verteilungen, die bei synthetischen Stoffen oft auftreten, ist $P_w = 2\overline{P}$, wie G. V. Schulz[14]) zeigte. Den nach (12) berechneten Durchschnittswert bezeichnet man nach Kraemer als Gewichtsdurchschnitt (weight average).

Sehr häufig ist der Durchschnittswert nicht durch Gleichung (12) gegeben, und wir wollen jetzt sehen, wie er im allgemeinsten Fall von der gemessenen Eigenschaftsgröße E abhängt. Einen beliebigen Durchschnittswert wollen wir mit DP bezeichnen. Es soll sich um eine Eigenschaft handeln, die an

*) γ^* ist der Volumbruch des Fällungsmittels (in diesem Fall Aethanol) bei welcher gerade Fällung, erkennbar an der auftretenden Trübung, eintritt.

**) Negatives Vorzeichen bedeutet exotherme Lösungswärme.

einer Lösung gemessen wird, und die der Konzentration proportional ist. Dann gilt für die Beziehung zwischen der Eigenschaft, der Konzentration und dem Polymerisationsgrad

$$E = c \cdot f(P) \tag{13}$$

wobei f eine experimentell oder theoretisch zu ermittelnde Funktion bedeutet. Die Umkehrfunktion von f sei φ; so daß

$$P = \varphi(E/c) \tag{14}$$

ist. Nach (14) kann man P aus dem gemessenen Wert von E berechnen.

In der Lösung eines polymolekularen Stoffes ist offenbar $c \cdot m_p$ die Konzentration der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P; diese Komponente hat daher an der Eigenschaftsgröße den Anteil

$$\Delta E_P = c\, m_P f(P). \tag{15}$$

Summieren wir aber alle Komponenten, so erhalten wir den Gesamtwert der Eigenschaftsgröße:

$$\bar{E} = \sum c\, m_p f(P). \tag{16}$$

Für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad, der nach (14) aus $\bar{E}$ berechnet wird, erhalten wir also

$$DP \equiv \varphi\left(\frac{\bar{E}}{c}\right) = \varphi\left(\sum_{P=1}^{\infty} m_P f(P)\right) \tag{17a}$$

bzw., wenn wir die stetige Verteilungsfunktion (12b) einsetzen,

$$DP = \varphi\left(\int_0^{\infty} f(P)\, H(P)\, d\, P\right). \tag{17b}$$

Gilt speziell

$$f(P) \sim P^a \tag{18a}$$

und somit

$$\varphi(x) \sim x^{1/a}, \tag{18b}$$

so wird nach Einsetzen in (17)

$$DP = \left(\sum m_P P^a\right)^{1/a}, \tag{19a}$$

bzw.

$$DP = \left(\int_0^{\infty} P^a\, H(P)\, d\, P\right)^{1/a}. \tag{19b}$$

Wenn für die Viskositätszahl die Kuhnsche Formel (21) gilt, so ist der entsprechende Durchschnittswert des Polymerisationsgrades durch (19) gegeben. Wenn a=1 ist (Gleichung von Staudinger), so geht (19), wie man leicht erkennt, in (12) über. Dieses ist der Fall bei Gültigkeit der Staudingerschen Gleichung. Auf die Konsequenzen hiervon kommen wir im Abschnitt III zurück.

II. Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht (bzw. Polymerisationsgrad)

a) Vorbemerkungen

Die beiden Gleichungen, die sich bisher bewährt haben, sind die von Staudinger

$$Z_\eta = K_m P \tag{20}$$

und die von W. Kuhn

$$Z_\eta = K P^a \tag{21}$$

Hierin sind K_m, K und a Konstanten, die für jede polymerhomologe Reihe (in einem bestimmten LM) ermittelt werden müssen. Andere Gleichungen, die theoretisch oder experimentell aufgestellt worden sind, haben nur einen begrenzten Gültigkeitsbereich. Die Ermittelung der Konstanten in den Gleichungen (20) und (21) geschieht durch vergleichende Messungen der Viskosität und Molgewichtsbestimmungen nach einer Absolutmethode (meist mit Hilfe des osmotischen Drucks).

Voraussetzung einer ungestörten Anwendung obiger Formeln ist ihre Eindeutigkeit; d. h. es dürfen nicht Stoffe verschiedenen Molgewichts die gleiche Viskositätszahl besitzen. Meist ist diese Eindeutigkeit gegeben; es gibt jedoch wichtige Ausnahmen, z. B. die im Abschnitt II d zu besprechenden Polystyrole.

Ferner leidet die Eindeutigkeit darunter, daß der viskosimetrische Durchschnittswert bei polymolekularen Stoffen über dem mittleren Polymerisationsgrad liegt, wie er sich aus osmotischen Messungen ergibt. Von zwei Stoffen mit verschiedener Uneinheitlichkeit aber gleichem mittleren Polymerisationsgrad hat daher der uneinheitlichere den höheren viskosimetrischen Durchschnittswert. Zur exakten Prüfung der Gleichungen (20) und (21) sind daher nur Messungen an sorgfältig hergestellten Fraktionen geeignet. In den drei nächsten Abschnitten wird daher hauptsächlich über solche Messungen berichtet. Der Einfluß der Uneinheitlichkeit wird im Abschnitt III besprochen.

b) Das Staudingersche Viskositätsgesetz (Polysaccharide)

In Abb. 4 sind einige Messungen an Nitrozellulosen von Husemann und Schulz[16]) graphisch aufgetragen, die eine sehr genaue lineare Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Viskositätszahl zeigen. Gleichzeitig sieht man, daß bei den Zellulosen die Beziehung nicht ganz eindeutig ist. Die Neigungen der beiden Kurven sind verschieden,

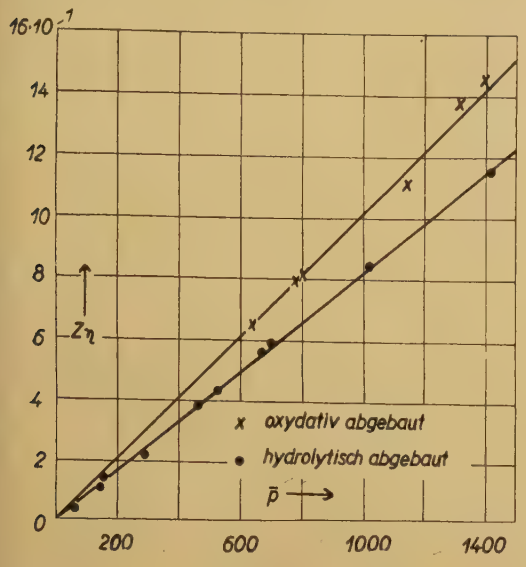


Abb. 4
Viskositätszahl gegen Polymerisationsgrad bei fraktionierten Nitrozellulosen in Azeton. [Husemann und Schulz[9]]
× oxydativ abgebaut · hydrolytisch abgebaut

entsprechend den K_m-Konstanten $10{,}2 \cdot 10^{-4}$ bei den oxydativ abgebauten und $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ bei hydrolytisch abgebauten Zellulosen. Hieraus und auch aus anderen Befunden ergibt sich, daß die beiden Zellulosereihen chemisch nicht ganz identisch sind. Immerhin ist der Unterschied im viskosimetrischen Verhalten gering, so daß eine mittlere Konstante von etwa $9{,}2 \cdot 10^{-4}$ zu keinen wesentlichen Fehlresultaten führen würde.

Eine Zusammenstellung weiterer Konstantenwerte ist in Tab. 3 enthalten. Man erkennt den Einfluß der Uneinheitlichkeit, auf den wir unten noch einmal zurückkommen werden. Die Konstanten in Schweizerlösung sind durch Vergleich mit polymeranalogen Derivaten ermittelt.

Die in der Tabelle aufgeführten Nitrozellulosen sind aus Baumwolle gewonnen. Gralen[24]) und Jullander[25]) haben mit der Ultrazentrifuge noch höher molekulare Baumwollzellulosen untersucht und finden bei diesen Abweichungen von der Staudingerformel. Bei diesen sehr hochmolekularen Zellulosen besteht aber der Verdacht, daß es sich nicht um rein lineare Kettenmoleküle handelt, sondern um vernetzte Bündel linearer „Elementarketten“[26]).

Starke Abweichungen treten ferner bei den Holzzellulosen auf[27]); das scheint daran zu liegen, daß diese erstens extrem uneinheitliche Verteilungen haben und daß es sich ferner nicht um reine Zellulosen handelt, da die begleitenden Polysaccharide nur sehr schwer abtrennbar sind[28]).

Tabelle 3
K_m-Werte von Polysacchariden

Stoff	Lösungsmittel	Einheitlichkeit	$K_m \cdot 10^4$	Zitat
Nitrozellulosen (oxydativ abgebaut)	Azeton	gut fraktioniert	10,2	16
Nitrozellulosen (hydrolytisch abgebaut)	Azeton	gut fraktioniert	8,2	16
Nitrozellulosen	Azeton	uneinheitlich	10–16	16; 17
Azetylzellulosen	Chloroform	fraktioniert	6,3	18
Zellulosen	Schweizerlösung	uneinheitlich	ca. 5	18; 19
Salepmannan	Schweizerlösung	fraktioniert	4,4	20
Xylan	Schweizerlösung	fraktioniert	5,0	21
Fichten-Mannan	Schweizerlösung	fraktioniert	4,4	21
Arabo-Galaktan aus Lärche	Wasser	fraktioniert	0,25	21
Lichenin	Schweizerlösung	fraktioniert	3,2	22
Stärke	Formamid	fraktioniert	0,63	23

c) Gültigkeitsbereich der Gleichungen von W. Kuhn

Im Jahre 1940 veröffentlichten Staudinger u. Warth[29]) eine große Anzahl vergleichender osmotischer und viskosimetrischer Messungen an mehreren polymerhomologen Reihen. Kurz darauf zeigte Houwink[30]), daß die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht in allen diesen Reihen durch die Kuhnsche Gleichung[21]) darstellbar ist. Seitdem sind eine große Anzahl z. T. sehr sorgfältiger derartiger Messungen an Polymerisaten und Polykondensaten durchgeführt worden, die eine sichere Grundlage für viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen geben. Wir gehen im folgenden die einzelnen Reihen durch.

1. Methakrylsäuremethylester. In Abb. 5 sind die Messungen von G. V. Schulz u. A. Dinglinger (1940)[31]) und von Baxendale, Bywater und Evans (1946)[32]) aufgetragen. Man sieht, daß die Übereinstimmung ausgezeichnet ist. Die beiden hohen etwas herausfallenden Werte sind wahrscheinlich weniger gut fraktioniert. Alle Messungen lassen sich durch die Gleichung $Z_\eta = 5{,}1 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0{,}81}$ lit/g wiedergeben. Bemerkenswert ist, daß die Darstellung der

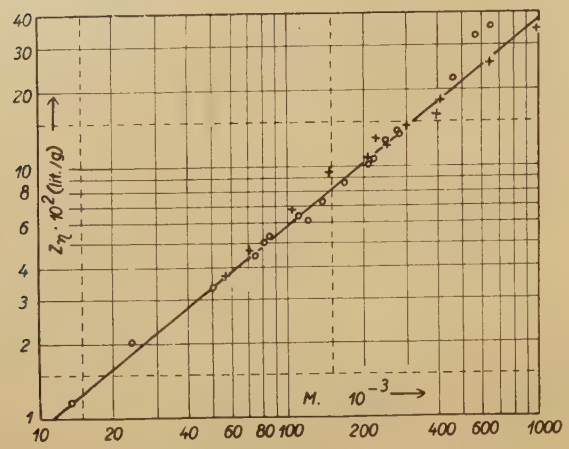


Abb. 5
Polymethakrylsäuremethylester in Chloroform nach Gleichung (21) ○ Messungen von Schulz und Dinglinger[31]) × Messungen von Baxendale und Mitarbeitern[32])

Produkte unter ziemlich verschiedenen Bedingungen (mit Sauerstoff, Peroxyd und durch „Redoxpolymerisation“[33]) bei verschiedenen Temperaturen) vorgenommen wurde. Die Grundlage für Molekulargewichtsbestimmungen im Bereich von 10^4 bis 10^6 ist also hier sehr sicher. Daraus, daß die Herstellungsbedingungen keinen Einfluß auf die Konstanten der Kuhnschen Gleichung haben, ist zu schließen, daß die Polymethakrylsäureester verschiedener Herstellungsart gleichen Bau besitzen, insbesondere nicht verzweigt sind.

Die Messungen von Staudinger und Warth[29]) geben etwas höhere Werte. Wahrscheinlich sind die von diesen Autoren benutzten Präparate weniger gut fraktioniert. Die in Abb. 5 dargestellten Messungen sind in Chloroform durchgeführt; die Viskositätszahlen in Azeton sind niedriger.

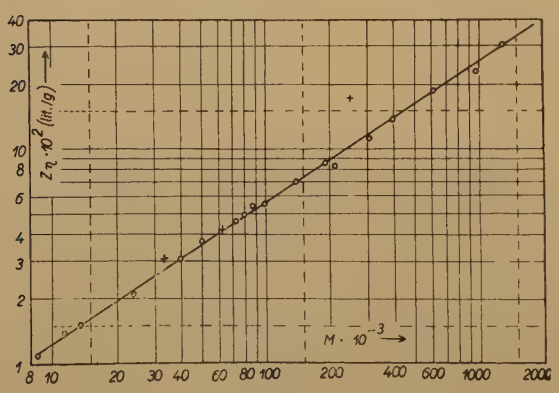


Abb 6
Polyisobutylen nach Gleichung (21) ○ Messungen von Flory in Diisobutylen[34]) × Messungen von Staudinger und Mitarbeitern

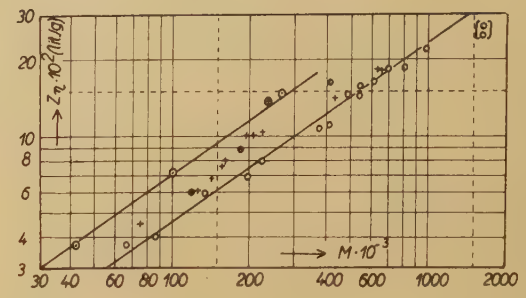


Abb. 7
Polyvinylazetat in Azeton nach Gleichung (21) ○ scharf fraktionierte Produkte nach Wagner[35]) × fraktionierte Produkte nach Staudinger und Warth[29]) · fraktionierte Produkte nach Dialer und Stabentheimer[36]) ⊙ unfraktionierte Produkte nach Dialer und Stabentheimer ⊙ unfraktioniertes Produkt nach Wagner

2. Polyisobutylene. In Abb. 6 sind die Messungen von Flory an fraktionierten Polyisobutylenen in Diisobutylen dargestellt. Die Meßreihe erstreckt sich über fast 3 Größenordnungen und ergibt eine besonders gute Bestätigung der Kuhnschen Gleichung. Die Zahlenwerte sind:

$$Z_\eta = 3{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0{,}64} \text{ lit/g}.$$

3. Polyvinylazetate. (Abb. 7). Zu den älteren Messungen von Staudinger u. Warth (1940)[29]) sind neuere Messungen von Wagner[35]) sowie Dialer u. Stabentheimer[36]) hinzugekommen, die sich insgesamt sehr gut ergänzen. Die von Wagner verwendeten Produkte sind sehr scharf fraktioniert worden. Sie lassen sich durch die Gleichung $Z_\eta = 1{,}76 \cdot 10^{-5} M^{0{,}68}$ lit/g gut wiedergeben. Lösungsmittel ist in allen Meßreihen Azeton. Die Messungen von Staudinger u. Warth an weniger gut fraktionierten Produkten geben wie zu erwarten etwas höhere Z_η-Werte. Interessant ist der Vergleich mit unfraktionierten Polymerisaten. Letztere liegen nach den Messungen sowohl von Wagner als auch von Dialer u. Stabentheimer um durchschnittlich 52% im Z_η = Wert höher. Wir kommen hierauf im Abschnitt III zurück.

4. Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid und Polyakrylsäureester In Abb. 8 sind Meßreihen von Staudinger und Warth[29]) an diesen drei Polymeren zusammengestellt. Der Größenbereich der Molekulargewichte ist in dieser Arbeit enger als in den vorher zitierten; man erkennt aber auch hier sehr deutlich, (daß die Kuhnsche Gleichung den Sachverhalt gut erfaßt. Speziell ergibt sich, daß Polyvinylalkohol in Wasser und Polyvinylchlorid in Tetrahydroforan auf derselben Kurve

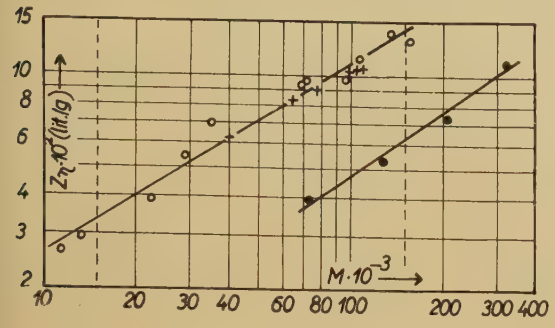


Abb. 8
Polyvinylderivate nach Staudinger und Warth[28]) ○ Polyvinylchlorid in Tetrahydroforan × Polyvinylalkohol in Wasser · Polyakrylsäuremethylester in Azeton

liegen, für welche die Gleichung $Z_\eta = 5{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0{,}66}$ lit/g gültig ist, während Polyakrylsäureester in Azeton vergleichsweise niedrigere Viskositätszahlen haben. Für letztere gilt die Gleichung

$$Z_\eta = 2{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0{,}66} \text{ lit/g}.$$

5. Polyamide

Von Matthes[37]) wurde eine Reihe von Polykondensaten aus ε-Aminocapronsäure*) in Schwefelsäure und von Taylor[38]) eine Reihe von Kondensaten aus Hexamethylenadipinamid in Ameisensäure gemessen. Die Molekulargewichte wurden durch Endgruppenbestimmungen ermittelt. Die Taylorschen Messungen gehorchen der Gleichung $Z_\eta = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}72}$ lit/g. Die Werte von Matthes liegen auf einer Kurve gleicher Steigung, die um etwa $^1/_3$ tiefer liegt, sodaß sie innerhalb ihres relativ großen Streubereichs durch die Gleichung $Z_\eta = 0{,}73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}72}$ lit/g. erfaßt werden können. Die verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichte der Polyamide wurden erstmals von Staudinger u. Jörder[39]) aufgezeigt.

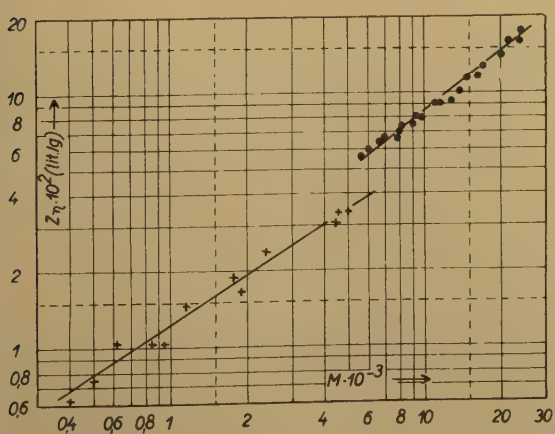


Abb. 9
Polyamide nach Gleichung (21) ● Messungen von Taylor in Ameisensäure[38]) + Messungen von Matthes in Schwefelsäure[37])

*) Perlon L der IG-Farbenindustrie.

Tabelle 4
Konstanten der Kuhnschen Gleichung (Polymerisate)

Nr.	Stoff	Lösungsmittel	$K \cdot 10^{-5}$	a	$Z_\eta \cdot 10^2$ für $M = 100000$
1	Polymethacrylsäuremethylester	Chloroform	0,51	0,81	5,9
2	Polyisobutylen	Diisobutylen	3,6	0,64	5,6
3	Polyvinylazetat	Azeton	1,76	0,68	4,6
4	Polyvinylalkohol	Wasser	5,6	0,66	10,6
5	Polyvinylchlorid	Tetrahydroforan	5,6	0,66	10,6
6	Polyacrylsäuremethylester	Azeton	2,3	0,66	4,9

In Tab. 4 sind alle K- und a-Werte der in diesem Abschnitt behandelten Polymeren zusammengestellt. Man sieht, daß die a-Werte meist um den Wert 0,66, das ist etwa $^2/_3$ streuen. Nur die Polymethakrylsäuremethylester haben einen merklich höheren Exponenten. Interessant ist es, daß die Absolutwerte der Viskositätszahlen, die zu gleichen Molekulargewichten gehören, sehr nahe beieinander liegen, wie aus der letzten Spalte der Tabelle 4 hervorgeht. Man erkennt daraus, daß die Seitengruppen sehr wenig ausmachen. Ihr Einfluß ist zahlenmäßig nicht stärker als ein Wechsel unter den guten Lösungsmitteln (vgl. Tabelle 3).

d. Das Polystyrolproblem

Das Polystyrol scheint sich in das bisher beschriebene Schema nur schwer einzufü-

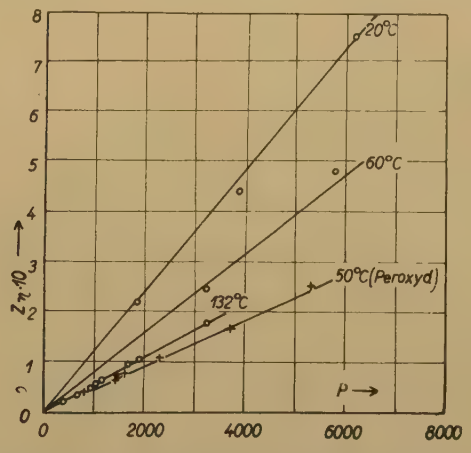


Abb. 10
Viskositätszahl in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bei unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Polystyrolen in Toluol ○ thermische Polymerisate (eingezeichnet ist die Polymerisationstemperatur) + peroxydisch hergestellte Polymerisate ⓘ Polystyrole verschiedener Herkunft

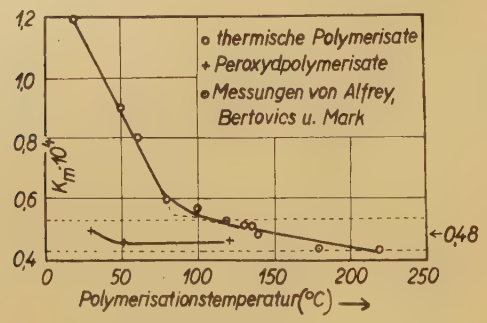


Abb. 11
Gang der K_m-Konstanten mit der Polymerisationstemperatur (fraktionierte Polystyrole in Toluol)

gen. Nimmt man die Viskositätszahlen beliebiger fraktionierter Polystyrole und trägt sie gegen ihr Molekulargewicht (bzw. den Polymerisationsgrad) auf, so bedecken die Punkte eine Fläche. Erst breit angelegte systematische Versuchsreihen ergeben, daß auch bei den Polystyrolen übersichtliche Gesetzmäßigkeiten vorliegen. Da ich kürzlich das gesamte verfügbare Material zusammenfassend dargestellt habe[40]), kann ich mich hier kurz fassen.

Ein Teil der Messungen ist in Abb. 10 zusammengestellt. Man erkennt aus ihr, daß bei Polystyrolen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt sind, Linearität zwischen Z_η und Polymerisationsgrad besteht, d. h. die Staudingersche Gleichung[20]) gültig ist. Weiter sieht man, daß bei thermischen Polymerisaten der Anstieg der Z_η- (P)-Kurve umso flacher wird, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Es ist wichtig zu bemerken, daß in dem ganzen dargestellten Bereich die Kuhnsche Gleichung[21]) mit einem Exponenten $a<1$ die Meßergebnisse nicht wiederzugeben vermag. Die K_m-Konstante der Staudingerschen Gleichung hängt allerdings von der Polymerisationstemperatur ab; sie fällt ab, je höher diese ist. In Abb. 11 ist dieser Gang der K_m-Konstante graphisch aufgetragen. Es hat übrigens keinen Einfluß auf die Konstante, ob man im Block oder in verschiedenen Lösungsmitteln polymerisiert. Dagegen ist es von erheblichem Einfluß, ob thermisch oder peroxydisch polymerisiert wird. Peroxydisch hergestellte Polymerisate haben eine erheblich niedrigere Konstante.

In Tab. 5 ist eine Zusammenfassung aus einer großen Zahl von Einzelversuchen[41]) gegeben, und die Zahlen sind in Abb. 11 noch einmal graphisch dargestellt. Wenn man sich mit einer Genauigkeit von ± 10% begnügt, kann man in einem großen Bereich mit einer mittleren K_m-Konstante von

Tabelle 5

K_m-Konstanten fraktionierter Polystyrole in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen

Thermisch		Peroxydisch	
Temp.	$K_m \cdot 10^4$	Temp.	$K_m \cdot 10^4$
20°	1,19	27°	0,50
60°	0,79	50°	0,46
80°	0,595	120°	0,46
100°	0,57	180°	0,43
135°	0,50		
220°	0,42		

$0{,}48 \cdot 10^{-4}$ auskommen. Unfraktionierte Polymerisate haben einen durchschnittlichen K_m-Wert von $0{,}67 \cdot 10^{-4}$, wie J. Hengstenberg u. G. V. Schulz[42]) durch vergleichende viskosimetrische und osmotische Messungen und solche mit der Ultrazentrifuge feststellten.

Einige Messungen aus der Markschen Schule[43]) scheinen den hier beschriebenen Ergebnissen entgegenzustehen insofern, als sich bei diesen scheinbar die Gültigkeit der Kuhnschen Gleichung (übrigens mit wechselnder Konstante) ergeben hat. Es ist jedoch anzunehmen, daß die von diesen Autoren verwendeten Polystyrole mit unseren nicht übereinstimmen. Besonders aus einer neueren Arbeit von Doty[44]) ergibt sich, daß die Polystyrole der amerikanischen Autoren z. T. vernetzt sind, indem bei der Polymerisation Spuren tetrafunktioneller Verbindungen (z. B. Divinylbenzol) im Reaktionsgemisch zugegen waren*). Fraktioniert man ein solches Produkt, so sind in den höheren Fraktionen die vernetzten Moleküle angereichert, und dadurch wird deren Viskositätszahl erniedrigt. In solchen Fällen kann die Kuhnsche Gleichung, die mit ihren 2 Konstanten anpassungsfähiger ist, den Befund besser wiedergeben, als die einkonstantige Staudinger-Gleichung. Hier handelt es sich aber offenbar um ein ganz anderes Phänomen, als das im Abschnitt IIc beschriebene.

Als Ursache für die wechselnden K_m-Konstanten der Polystyrole muß man Unterschiede im Bau der Polystyrolmoleküle annehmen, die deren äußere Form stark beeinflussen. Staudinger u. Schulz[45]) glaubten, daß es sich um Molekülverzweigungen handelt. G. V. Schulz[40]) hält es neuerdings für wahrscheinlicher, daß es sich um sterische Unterschiede im Bau der Kette handelt. Wie Kern[47]) erstmals ausführte, können Vinylverbindungen in einer d- und einer l-Form polymerisieren. Betrachtungen an Stuartschen Atommodellen zeigen nun,

*) Um eine Vernetzung mit Sicherheit zu vermeiden, diente als Ausgangsmaterial für die seinerzeit in Freiburg mit E. Husemann und A. Dinglinger durchgeführten Arbeiten ein Styrol, das aus Azetophenon durch Reduktion und Wasserabspaltung hergestellt worden war.

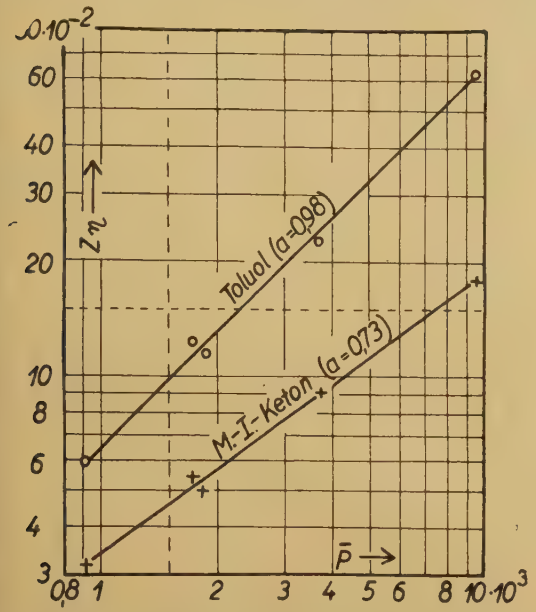


Abb. 12
Einfluß des Lösungsmittels auf die Viskositätszahl von Polystyrolen nach Hengstenberg und Schulz[42])

daß ungestörte gerade Ketten nur dann entstehen, wenn die Addition streng alternierend in der d- und l-Form erfolgt. Sind zwei benachbarte Grundmoleküle beide in der d-Form (oder der l-Form) eingelagert, so entsteht in der Kette ein Knick, als ob ein starres Winkelstück eingebaut ist. Bei höherer Polymerisationstemperatur erhält das Polystyrolmolekül mehr derartige Knickstellen, und dadurch wird dessen Viskositätszahl erniedrigt. — Peroxydpolymerisate scheinen außerdem verzweigt zu sein.

Die oben dargestellten Verhältnisse gelten übrigens für Polystyrole nur in guten Lösungsmitteln (z. B. Toluol). In schlechten Lösungsmitteln, z. B. Methyl-Isopropylketon, gilt für polymerhomologe Polystyrole die Kuhnsche Gleichung, wie Hengstenberg u. Schulz[42]) zeigten. Das geht aus Abb. 12 hervor, in der die Z_η-Werte einer Reihe von Polystyrolen gegen den Polymerisationsgrad im doppelt logarithmischen System aufgetragen sind. In Toluol steigt die Kurve mit 45° an, wir haben also Proportionalität im Sinne der Staudingerschen Gleichung[20]). Im Keton ist der Anstieg flacher; die Steigerung der Kurve und entsprechend der a-Wert aus Gleichung[21]) beträgt 0,73.

III. Die Uneinheitlichkeit

Wie im Abschnitt Id ausgeführt wurde, ist das viskosimetrische Molekulargewicht höher als das mittlere (z. B. das osmotisch bestimmte). Als Maß der Uneinheitlichkeit wurde daher vom Verfasser[18]) der Ausdruck

$$U = \frac{P_w}{\bar{P}} - 1 \qquad (22)$$

definiert. Für scharf fraktionierte Stoffe ist $U \approx 0{,}04$[49]); für Polymerisate liegt U i. a. zwischen 0,3 und 1,0; bei sehr uneinheitlichen Zellulosen kann sie bis über den Wert 3 steigen. Für den Fall, daß die Staudingergleichung gilt, ist U durch vergleichende osmotische und viskosimetrische Messungen zu ermitteln. Bezeichnen wir nämlich die Staudingersche Konstante für einen einheitlichen Stoff mit k_m, für einen polymolekularen Stoff mit K_m, so ist offenbar

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1\,; \qquad (23)$$

hierbei kann sowohl K_m als auch k_m nach (20) errechnet werden, wenn Z_η und $\bar{P}$ bekannt sind (letzteres durch osmotische Messung). Dabei ist k_m um etwa 4% kleiner als bei einer guten Fraktion.

Es wäre nun wichtig, U auch dann bestimmen zu können, wenn die Staudingersche Gleichung nicht gilt. Im folgenden wird gezeigt, wie man U bei Gültigkeit der Kuhnschen Gleichung bestimmt.

Wir bezeichnen als scheinbare Uneinheitlichkeit die Größe

$$U^* = \frac{DP}{\bar{P}} - 1\,, \qquad (24)$$

wobei DP auf viskosimetrischem Weg ermittelt sei. Offenbar ist

$$U + 1 = \frac{P_w}{\bar{P}} = \frac{P_w}{DP} \cdot \frac{DP}{\bar{P}} = \frac{P_w}{DP}(U^* + 1)$$

U + 1 unterscheidet sich also von U* + 1 um den Faktor u:

$$U + 1 = u\,(U^* + 1)\,, \qquad (25)$$

wobei wegen (12a) und (19a)

$$u \equiv \frac{P_w}{DP} = \frac{\sum P m_P}{(\sum P^a m_P)^{1/a}} \qquad (26)$$

ist.

Der Unterschied der scheinbaren und der wahren Uneinheitlichkeit hängt also vom Exponenten a der Kuhnschen Gleichung und der Verteilungsfunktion ab. Da die Verteilungsfunktion sehr verschieden sein kann, ist u für den allgemeinsten Fall nicht abzuleiten. Wir wollen nachfolgend die Ableitung für ein besonders einfaches Modell der Verteilungsfunktion zahlenmäßig ausrechnen, und können annehmen, daß die erhaltenen Zahlenwerte wenigstens annähernd

allgemeingültig sind. Eine annähernde Gültigkeit wird für die meisten Fälle genügen, da, wie sich zeigen wird, u nicht sehr verschieden von 1 ist.

Wir wollen annehmen, daß der polymolekulare Stoff nur aus 2 Komponenten mit den Polymerisationsgraden P_1 und P_2 besteht, die gleich stark vertreten sind; dann ist

$$\Sigma P m_P = 0{,}5\, P_1 + 0{,}5\, P_2 = 0{,}5\,(P_1 + P_2)\,.$$

Bezeichnen wir das Verhältnis der Polymerisationsgrade mit $p = P_2/P_1$, so erhalten wir

$$\Sigma P m_P = 0{,}5\, P_1 (1 + p) \qquad (27)$$

Die Uneinheitlichkeit nimmt zu, wenn p größer wird. Wie man nach (22), (11a) und (12a) leicht errechnet, gehören zu p = 3; 5; 7; 10 die Werte U = 0,33; 0,80; 1,28; 2,03.

Andererseits ist

$$\left(\Sigma P^a m_P\right)^{1/a} = 0{,}5^{1/a} P_1 \left(1 + p^a\right)^{1/a}\,. \qquad (28)$$

Aus den Gleichungen (24) und (28) folgt dann:

$$u = 0{,}5^{\frac{1}{a} - 1} \frac{\left(1 + p^a\right)^{1/a}}{(1 + p)}\,, \qquad (29)$$

$$U + 1 = 0{,}25\,(1 + p)\left(1 + \frac{1}{p}\right), \qquad (30)$$

$$U^* + 1 = 0{,}5^{1 + \frac{1}{2}} \left(1 + p^a\right)^{1/a} \left(1 + \frac{1}{p}\right). \qquad (31)$$

In Abb. 13 ist u in Abhängigkeit von U* aufgetragen. Man sieht z. B., daß für a = 0,66 und U* = 1 die Abweichung zwischen U und U* nur etwa 10% beträgt.

Für Polyvinylazetate ergibt sich beispielsweise folgendes. Wie im Abschnitt IIb gezeigt wurde, haben unfraktionierte Polymerisate einen um 52% höheren Z_η-Wert als Fraktionen, somit ist ihre scheinbare Uneinheitlichkeit U* = 0,54. Aus Abb. 13 geht hervor, daß für U* = 0,54 und a = 0,66 der Faktor u = 1,06 ist. Somit ist für unfraktionierte Polyvinylazetate U = 1,06 · 0,54 = 0,575.

Allgemein ergibt sich aus den vorangegangenen Betrachtungen, daß man den wahren mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}$ aus Viskositätsmessungen nur dann ermitteln kann, wenn man die Uneinheitlichkeit des betreffenden Präparates kennt. Bei gut fraktionierten Präparaten ist diese ziemlich genau festgelegt und daher kann man bei solchen nach den in Abbildung 4 bis 11 dargestellten Kurven unmittelbar $\overline{P}$ aus Z_η entnehmen. Im allgemeinen erhält man jedoch nicht $\overline{P}$ sondern einen Durchschnittswert $DP = \overline{P}(1 + U^*)$, aus dem $\overline{P}$ nur dann genau zu ermitteln ist, wenn man durch eine weitere Messung (bzw. nach Kenntnis der Verteilungsfunktion) die scheinbare Uneinheitlichkeit U* kennt. Für gröbere Bestimmungen genügt es, bei Polymerisaten im Mittel U* = 0,5, bei grob fraktionierten Produkten U* = 0,1 bis 0,2 zu setzen.

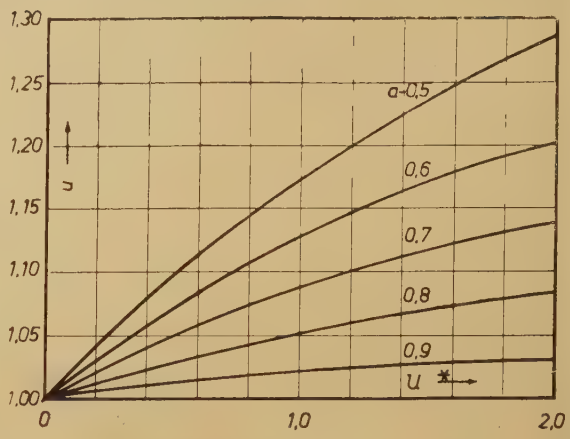


Abb. 13
Umrechnung der scheinbaren in die wahre Uneinheitlichkeit (u nach Gleichung (25) und 29))

IV. Zur Theorie der Viskosität

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gehört die viskosimetrische Methode nicht zu den Absolutmethoden der Molekulargewichtsbestimmung. Bei letzteren mißt man eine Eigenschaft, welche unmittelbar mit der Molekülgröße zusammenhängt. So gibt der osmotische Druck die Anzahl der Teilchen an, in die eine gegebene Substanzmenge aufgeteilt ist, die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge hängt unmittelbar von der Masse der Teilchen, die Lichtzerstreuung von deren Volumen ab*). Die Viskosität einer Lösung hingegen hängt nicht von der Größe der gelösten Teilchen ab, sondern von ihrer Form und inneren Beweglichkeit. Eine Theorie, die in eindeutiger Weise die Viskositätszahl mit dem Molekulargewicht verknüpft, ist daher grundsätzlich unmöglich.

Die Methode ist nur dann anwendbar, wenn bei Konstanthaltung der inneren Beweglichkeit eine eindeutige Beziehung zwischen der Molekülgröße und der Teilchenform gegeben ist. Das kann in strenger Form nur in polymerhomologen Reihen der Fall sein, und auch dann nur jeweils in einem bestimmten Lösungsmittel. In solchen Fällen ist es möglich, empirisch die viskosimetrische Methode an eine Absolutmethode anzuschließen, und wir zeigten im Abschnitt II, daß das heute für eine recht beträchtliche Zahl von Einzelfällen geschehen

*) Nach der Rayleighschen Theorie. — Debye zeigte, daß man auf Grund der Schwankungstheorie auch eine direkte Beziehung zwischen Lichtzerstreuung und Teilchenzahl herstellen kann, sodaß die Lichtzerstreuung in enge Verbindung zum osmotischen Druck kommt.

ist. In diesem gesicherten Bereich ist die hier geschilderte Methode von großer praktischer Bedeutung, da sie einfach, schnell und exakt durchzuführen ist.

Vor folgendem Fehler muß jedoch gewarnt werden: Die Methode verliert sofort ihre Eindeutigkeit, wenn der Bau der Makromoleküle nicht völlig festgelegt ist, wenn z. B. unbekannte Verzweigungen oder Vernetzungen in ihnen vorkommen. In solchen Fällen, für welche die Polystyrole ein Beispiel sind, sind sehr viel ausgedehntere Kontrollmessungen notwendig. Treten Verzweigungen in größerem und unübersichtlichem Maße auf, wie z. B. bei den Butadienpolymerisaten, dann verliert die Methode ihre Anwendbarkeit.

Umgekehrt kann die viskosimetrische Methode in Kombination mit einer Absolutmethode dazu dienen, um die Gestalt und die innere Beweglichkeit von Makromolekülen zu ermitteln. Auf diesem Gebiet sind die Theorien der Viskosität von großer Bedeutung, und man kann heute schon sagen, daß sie uns sehr wesentliche Aufschlüsse über diese wichtigen molekularen Eigenschaften verschafft haben. Besonders in Verbindung mit den Lichtzerstreuungsmethoden sind sie in den letzten Jahren zu hoher Wirksamkeit gesteigert worden. Es muß jedoch ausdrücklich davor gewarnt werden, von irgend einer Theorie sicheren Aufschluß über die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und der Viskositätszahl zu erwarten. Für diesen Zweck sind wir auf rein empirische Beziehungen angewiesen. Vorangehend glaube ich gezeigt zu haben, daß auf Grund ausgedehnter experimenteller Ergebnisse bereits eine beträchtliche Sicherheit erreicht ist.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, wie man durch Bestimmung der Viskositätszahl eine geeignete Stoffkonstante gewinnt. Letztere hat die Dimension einer reziproken Konzentration und ist identisch mit der „intrinsic viscosity", wobei allerdings das benutzte Konzentrationsmaß berücksichtigt werden muß. Als geeignetes Maß wird lit/g oder ccm/g vorgeschlagen. Die Viskositätszahl eines bestimmten Stoffs hängt von seiner Uneinheitlichkeit und vom Lösungsmittel ab. Die Art des Durchschnittwertes für den Polymerisationsgrad ist dadurch bestimmt, in welcher Weise die gemessene Eigenschaft von diesem abhängt. Entsprechende Gleichungen werden abgeleitet.

2. Es werden die heute verfügbaren experimentellen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht zusammengestellt. Für eine Reihe von Stoffen (Polysaccharide) gilt die Staudingersche Formel, für andere Stoffe (Vinylpolymere und Polyamide) die Kuhnsche Formal. Polystyrole zeigen ein komplizierteres Verhalten.

3. Die Uneinheitlichkeit $U = (P/P) - 1$ kann bei Gültigkeit der Staudingerschen Gleichung aus einer vergleichenden osmotischen und viskosimetrischen Messung bestimmt werden. Gilt die Kuhnsche Gleichung, so ist noch ein Korrekturfaktor zu verwenden, dessen Zahlenwerte bei verschiedenen Bedingungen berechnet werden.

Literaturverzeichnis

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dt. ch. Ges. **63**, 222 (1930).
[2]) R. Nodzu, Ber. dt. ch. Ges. **63**, 721 (1930).
[3]) H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbindungen (Berlin 1932).
[4]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dt. ch. Ges. **62**, 2921 (1929).
[5]) W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden u. Leipzig 1942).
[6]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).
[7]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).
[8]) E. Husemann u. G. V. Schulz, J. Makromol. Chem. **1**, 197 (1943).
[9]) E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).
[10]) G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).
[11]) Unveröffentlichte Versuche.
[12]) W. D. Lansing u. E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1369 (1935).
[13]) Vergl. auch A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1942).
[14]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940); J. Makromol. Ch. **1**, 131 (1943).
[15]) W. D. Lansing u. E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1369 (1935).
[16]) E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).
[17]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dt. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dt. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[18]) H. Staudinger u. G. Damiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).
[19]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dt. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[20]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 241 (1940).
[21]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 13 (1940).
[22]) H. Staudinger u. B. Lantzsch, J. prakt. Chem. **156**, 65 (1940).
[23]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).
[24]) Nils Gralen, Dissertation (Uppsala 1944).
[25]) J. Jullander, Arch. Chem., Mineral., Geologie **21 A** (1946).

[26]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. Naturforsch. **1**, 268 (1946).
[27]) H. Staudinger u. E. Husemann, Naturwiss.; E. Husemann u. M. Goecke, Makromol. Chem. **2**, 298 (1948).
[28]) Zapf, Makromol. Chem. **3**, 104 (1949).
[29]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).
[30]) R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).
[31]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1940).
[32]) J. H. Baxendale, S. Bywater u. M. G. Evans, J. polym. Sc. **1**, 237 (1946).
[33]) W. Kern, Makromol. Chem. **1** (1948).
[34a]) P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 372 (1943).
[34b]) H. Staudinger
[35]) R. H. Wagner, J. polym. Sc. **2**, 21 (1947).
[36]) K. Dialer u. W. Stabentheimer, Makrom. Ch. **2**, 271 (1948).
[37]) A. Matthes, J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943).
[38]) G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **169**, 635 (1946).
[39]) H. Staudinger u. H. Jörder, J. prakt. Chem. **160**, 176 (1942).
[40]) G. V. Schulz, Makrom. Chem. **3**, 146 (1946).
[41]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dt. Chem. Ges. **68**, 2330 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **36**, 184 (1937); **39**, 146 (1938); G. V. Schulz u. A. Dingler, Z. physik. Chem. **43**, 74 (1939); G. V. Schulz, A. Dingler u. E. Husemann, Z. physik. Chem. **45**, 105 (1939).
[42]) J. Hengstenberg u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. **2**, 5 (1948).
[43]) T. A. Alfrey, A. Bartovies u. H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2319 (1943).
[44]) P. Doty, J. of Phys. a. Colloid Chem. **53**, 213 (1949).
[45]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dt. Chem. Ges.
[46]) W. Kern u. Houwink, „Chemie u. Technologie der Kunststoffe" 2. Aufl. Bd. I, S. 28 (Leipzig 1942). Vgl. ferner M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1992 (1944).
[47]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **43**, 25 (1939); J. Makromol. Chem. **1**, 131 (1943).
[48]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **41**, 466 (1939); **47**, 155 (1940).

Diskussionsbemerkungen:

O. Kratky (Graz). Ich glaube, man darf nach den interessanten Ausführungen des Herrn Vortragenden zusammenfassend feststellen, daß die Viskosität von makromolekularen Lösungen eine von Molekulargewicht, Streckungsgrad, innerer Beweglichkeit und Verzweigung der Moleküle in mehr oder weniger komplizierter Weise abhängige Eigenschaft ist. Einzelne Viskositätsmessungen oder auch ganze Serien an polymerhomologen Reihen sagen nichts, wenn man nicht durch unabhängige Absolutbestimmungen z. B. Molekulargewichtsbestimmungen mittels Ultrazentrifuge oder den osmotischen Druck geeicht hat; wohl aber kommt der Viskositätsmessung in Kombination mit anderen physikalisch-chemischen Methoden eine große Wichtigkeit zur Aufklärung der genannten Eigenschaften zu. Es ist sicher, daß die Bestimmung des Endpunktabstandes aus der Lichtstreuung, der Verknäuelung aus der Röntgenbeugung, des Molekulargewichts aus osmotischen Messungen (oder durch Kombination von Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusion), der inneren Beweglichkeit durch Strömungsdoppelbrechung eine wichtige Ergänzung durch zusätzliche viskosimetrische Messung erfährt, bzw. daß bei entsprechendem Ausbau der Theorie die Bestimmung der Viskosität schon in Kombination mit einem Teil der genannten Messungen zu einer Aufklärung von Molekulargewicht, Verknäuelung, Beweglichkeit und Verzweigung führen könnte. So bahnbrechend auch die Staudingersche Beziehung für die Erkennung des makromolekularen Charakters an sich war und so große technische Bedeutung für die rasche Charakterisierung eines Stoffes ihr nach wie vor zukommt, so wenig ist sie geeignet, als Grundlage für genaue Absolutaussagen zu dienen, es sei denn, daß durch andere Messungen bereits die Verknäuelung bekannt ist und feststeht, daß keine Verzweigung vorliegt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.). Läßt sich der verschiedenartige Zusammenhang zwischen osmotischen und viskosimetrischen Messungen bei Polystyrolen verschiedener Herstellungsweise ausschließlich auf verschiedenes Ausmaß der sog. Kopf-Kopf bzw. Schwanz-Kopf-Polymerisation zurückführen?

G. V. Schulz (Mainz). Wie aus der Betrachtung von Stuartschen Modellen hervorgeht, hat Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Kopf-Polymerisation auf die Gestalt der Kette nur geringen Einfluß, wenn die Alternierung der l- und d-Addition streng gewahrt bleibt.

L. Holzapfel (Berlin). Die Staudingersche Gleichung erwies sich bei Methylsilikonen mit bifunktionellen Gruppen in den niederen Polymerisationsstufen stets als gültig, dagegen waren Abweichungen mit zunehmender Anwesenheit trifunktioneller Grundmoleküle [$(CH_3)_2$ Si R_2] bzw. (CH_3) SiR_3 und höherer Polymerisationsgrade zu beobachten.

J. B. Donnet (Straßburg). Ich möchte darauf hinweisen, daß man es vorziehen sollte, Beziehungen zu verwenden, in denen jeder Parameter einen physikalischen Sinn hat, und daß es mir darum günstiger erscheint, von einer Beziehung

$$\eta_i = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c=v}$$

(c ausgedrückt in cgs-System in gr/cm³)

$$\text{mit } [\eta_i] = \frac{NV}{M}\,\Omega(p)$$

η_i = intrinsic-Viskosität
v = Volumen der Teilchen
M = Masse der Teilchen
$\Omega(p)$ = Funktion der Abplattung oder Längung der Teilchen p = a/b)

lieber als von einer empirischen Gleichung auszugehen.

Die Funktion Ω (p) wurde von verschiedenen Autoren (W. Kuhn, P. Debye, C. Sadron, Kirkwood, Reisemann ... etc.) auf Grund gewisser vereinfachender Hypothesen berechnet. Selbst wenn es noch zu früh ist, um zu entscheiden, welche Hypothesen die besten sind, scheint uns diese Methode der Interpretation der Versuchsergebnisse am günstigsten. Eine Bestimmung

der „Materialkonstanten" durch Viskositätsmessungen kann aber von wesentlichem Gewinn für Technik und Forschung sein, da sie eine Charakterisierung der untersuchten Stoffe erlaubt.

G. V. Schulz (Mainz). Da die verschiedenen Theorien der Viskosität z. Zt. noch um erhebliche Beträge differieren, wenn man sie zahlenmäßig auswertet, kann eine viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung vorerst nur auf rein empirischer Basis durchgeführt werden. Damit soll keineswegs bestritten werden, daß eine theoretische Untersuchung der Viskositätsverhältnisse von großer Bedeutung für die Ermittelung molekularer Konstanten ist.

Stawitz (Wiesbaden-Biebrich). Es wird darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der „Viskositätszahl" Z_η durch graphische Extrapolation aus der Kurve der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte nach der Konzentration Null hin nur bei homöopolaren Molekülkolloiden, nicht jedoch bei heteropolaren möglich ist, weil bei letzteren die $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte bei großer Verdünnung nicht konstant werden und sich einem Endwert nähern, sondern sehr steil ansteigen. Dieser Anstieg ist nach Staudinger auf eine „Schwarmbildung" zurückzuführen, die durch Zusatz niedermolekularer Elektrolyte vermieden werden kann. Das Gesagte trifft, wie Versuche zeigten, bei den wasserlöslichen Zelluloseäthern auf die homöopolaren Methylzellulosen und die heteropolaren Zelluloseglykolate zu. Nach Zusatz von einigen Prozent Kochsalz zu den Lösungen der letzteren werden die $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte bei zunehmender Verdünnung konstant und nähern sich dem Endwert der „Viskositätszahl" Z_η.

K. Jost (Ludwigshafen). Bei Bunauntersuchungen (stets gleiche chemische Zusammensetzung) durch viskosimetrische und osmotische Messungen variierte der Quotient von Viskositätszahl und Molekulargewicht außerordentlich. Es zeigte sich aber, daß trotzdem Gesetzmäßigkeit zwischen Z_η und P vorlag. Produkte, die z. B. bei gleichem Umsatz (gleiche Polymerisations-Temp.) entnommen waren oder der gleichen Polymerisationsregelung (Diisopropylxanthogendisulfid) unterworfen waren, wiesen Proportionalität zwischen Z_η und P auf. Die Untersuchungen beweisen, daß es bei Buna keine einfache Beziehung (etwa K_m-Konstante) zwischen Z_η und P innerhalb einer sogenannten polymerhomologen Reihe gibt.

Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht.

Aus dem Laboratorium für Zelluloseforschung der AKU, Utrecht (Holland)

Der kristalline Anteil in nativen und regenerierten Zellulosefasern aus Röntgenstreuungsuntersuchungen*)

Von P. H. Hermans

(In Zusammenarbeit mit A. Weidinger)

Mit 6 Abbildungen

§ 1. Einführung

Röntgenstreuungsmessungen an Hochpolymeren zeigen, daß eine Reihe von ihnen teilweise kristallisiert ist, z. B. auch die Zellulose. Bis heute sind unsere Kenntnisse hierüber weitgehend qualitativ geblieben. In letzter Zeit wurden jedoch viele Versuche unternommen, quantitative Aussagen über den Anteil an kristallisierter Substanz zu gewinnen.

Es muß betont werden, daß es nicht einfach ist, eine exakte Definition von dem Begriff „kristalliner Anteil eines hochpolymeren Systems" zu geben. Nach unseren neuesten Anschauungen besteht dieser kristalline Anteil nicht aus Einzelkristallen, sondern aus lokalisierten submikroskopischen Bereichen, in denen eine gewisse Zahl molekularer Ketten eine parallele Lagerung mit dreidimensionaler Gitterordnung angenommen haben, die allmählich in weniger gut geordnete und nicht geordnete Bereiche übergeht. Es besteht also ein allmählicher Übergang zwischen kristallin und amorph, und die Unterscheidung zwischen beiden bleibt etwas vage. Dichte und Zusammenhalt sind in den kristallinen Bereichen ein Maximum, sie sind in den nicht geordneten oder amorphen niedriger.

Für Zellulosefasern wurden sowohl chemische als auch physikalische Methoden vorgeschlagen, um den kristallinen oder amorphen Anteil abzuschätzen. Die ersteren haben den Gedanken zur Grundlage, daß die amorphen Anteile leichter topochemischen Reaktionen zugänglich sind[1]). Nach den hier vorliegenden Ergebnissen können diese jedoch zu fehlerhaften Ergebnissen führen[2]). Physikalische Methoden gründen sich auf die Wasseraufnahme[3])[4]), auf die Dichte[3]), auf Orientierungsmessungen[3]), auf Quellungswärme und Rekristallisation[5]). Die damit gewonnenen Resultate, obwohl im Charakter auch noch approximativ, stimmen mit

*) Übersetzt von F. H. Müller-Marburg, an Hand eines Textes, veröffentlicht in Bull. Soc. chim. Belges **57**, 123 (1948).

einander bemerkenswert überein und wurden kürzlich zusammengestellt[2]).

Wahrscheinlich ist die exakteste Definition des kristallinen Anteils, die man erreichen kann, auf Röntgenstrahluntersuchungen gegründet. Sie besagt, daß der kristalline Anteil derjenige Teil der Substanz ist, welcher eine selektive Beugung von Röntgenstrahlen gibt. Für Kautschuk wurde die Bestimmung des kristallinen Anteils durch quantitative Auswertung von Intensitätsmessungen an Röntgenstreuungsaufnahmen durch Field[6]) versucht.

Seine Resultate sind jedoch wegen der Anwendung eines nicht völlig korrekten Verfahrens fehlerhaft[7]). Kürzlich hat Goppel[7]) bessere Bestimmungen veröffentlicht, die in guter Übereinstimmung sind mit den Ergebnissen von Wildschut[8]) nach einem unabhängigen mechanischen Verfahren. Die hier gebrachten Untersuchungen arbeiten nach einem quantitativen Röntgenverfahren, das teilweise der von Goppel angewandten Technik folgt, aber auf das spezielle Problem abgestimmt wurde und bei dem durchweg durch Reflektion an Pentaerythrit-Kristallen monochromatisierte Cu-Strahlung angewendet wurde. Wir wollen uns nur auf eine kurze Beschreibung der Technik beschränken — Einzelheiten sind an anderer Stelle publiziert worden[9]) — und dann die Ergebnisse diskutieren. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den nach anderen physikalischen Methoden erhaltenen.

§ 2. Prinzip der Intensitätsmessung

Es wurde eine Kamera des Astbury-Types mit ebenem Film gebraucht. Wenn ein monochromatischer Röntgenstrahl auf ein Zelluloseobjekt fällt, so besteht die den Film erreichende Strahlung aus folgenden Komponenten:

1. der selektiv durch die kristallinen Anteile gestreuten Strahlung,
2. der diffus durch die amorphen Bereiche gestreuten Strahlung,
3. der inkoherent gestreuten Strahlung (Compton-Effekt und Temperaturbewegungen);
4. der durch die Luft in der Kamera gestreuten Strahlung.

Die Intensität von 1, 2 und 3 ist der Intensität der einfallenden Strahlung und der Menge der bestrahlten Zellulose proportional. Sie ist also unabhängig von der Absorption in der Zellulose und damit von den Dimensionen der bestrahlten Probe.

Es ist unser Ziel, die Komponenten 1 und 2 zur relativen Bestimmung des kristallinen und amorphen Anteils zu verwenden. Dazu ist notwendig:

a) Mittel zur Abtrennung der Komponenten 1 und 2 von 3 und 4 zu finden,

b) die Intensität der einfallenden Strahlung zu messen,

c) die Dimensionen und das Gewicht der einzelnen untersuchten Zelluloseproben konstant zu halten und sie in eine exakt reproduzierbare Lage mit Rücksicht auf den Primärstrahl zu bringen.

Da weiterhin die Intensität und die Gestalt der Röntgeninterferenzen von der Orientierung der Kristallite in der Probe abhängt, muß auch der Orientierungsgrad konstant gehalten werden. Zu diesem Zweck wurde eine völlig statistische Orientierung gewählt und in folgender Weise erreicht.

Eine gewogene Menge (3 mg) von kurzen Einzelfaserstücken (ungefähr 1 cm Länge) wurde im nassen Zustand durcheinander gemischt und zu einer Pille geformt. Diese Pille wurde dann bei 100° in ein, in eine Messingplatte exakt gebohrtes Loch gepreßt (Durchmesser 1,6 mm, Tiefe 2 mm). Das endgültige Aussehen der so erhaltenen Probe zeigt Abb. 1.

Die Röntgendiagramme dieser Pillen zeigen, daß sie tatsächlich nahezu vollständig isotrop sind.

Abb. 2 stellt eine Skizze der verwendeten Anordnung dar.

Abb. 1
Bild der Faserpille

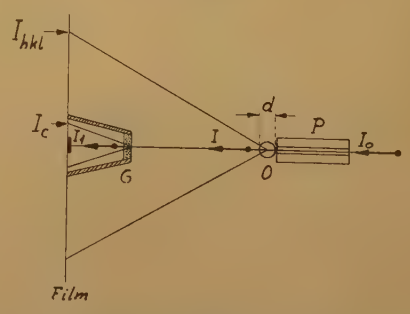


Abb. 2
Schema der Röntgenkammer (P Blendensystem, O Pille, G Miniaturkamera, F Film)

Die Faserpille 0 ist vor dem Blendensystem P, das eine Apertur von 0,8 mm hat, aufgestellt. Der einfallende Strahl mit der Intensität I_0 passiert vollständig die Pille, deren Durchmesser doppelt so groß wie die Blendenapertur ist. Die gestreute Strahlung erscheint in Gestalt von Zellulose-Interferenzen I_{hkl} auf dem Film F.

Der durchgehende Strahl der Intensität I fällt auf eine kleine Hilfskamera G, wie bei Goppel eingeführt[7]), die aus einem kleinen Messingkonus besteht, der an seiner Vorderseite eine geeignete, selektiv streuende anorganische Vergleichssubstanz (z. B. eine Mischung von $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) trägt. Diese Anordnung dient zur Messung der Intensität I_0 des primären Strahles.

I ist in folgender Weise mit I_0 verbunden:

$$I = I_0 e^{-\mu d},$$

wobei μ den linearen Absorptionskoeffizienten darstellt. Wenn d konstant gehalten wird, ist I proportional zu I_0.

Die anorganische Vergleichssubstanz gibt Anlaß zu Interferenzlinien mit der Intensität I_c auf dem Film in dem kleinen Messingkonus. I_c steht in einem konstanten Verhältnis zu I. Der durchgehende Strahl I_1 wird schließlich durch eine kleine Bleiplatte absorbiert.

Wenn wir die Intensität der Vergleichsinterferenzen I_c messen, haben wir ein Maß für den Gesamtbetrag der einfallenden Strahlen I_0, zu der auch die I_{hkl} proportional sind. Auf diese Weise konnten alle Intensitätsmessungen bei verschiedenen Expositionszeiten auf gleiche Intensität der einfallenden Strahlung reduziert werden.

Wenn das Objekt 0 isotrop ist, erscheinen die Zelluloseinterferenzen I_{hkl} als kreisförmige Linien konstanter Intensität. Um von kleinen bestehenden Abweichungen von der Isotropie zu korrigieren, wurde der Film (einschließlich der Miniaturkamera) während der Expositionszeit um die Achse des Primärstrahles gedreht*).

Eine typische, so erhaltene Aufnahme ist in Abb. 3 reproduziert. Es wurden nur zwei Quadranten des Filmes belichtet, während die anderen beiden durch Bleisektoren bedeckt waren (s. Schluß v. § 2). Die entsprechenden radialen Photometerkurven auf gleiche Totalintensität reduziert, sind in

*) Dies war auch notwendig, um eine Textur auf dem Film, die einer Inhomogenität in der Intensitätsverteilung des Primärstrahles innerhalb ihrer Apertur entspricht, zu eliminieren und um geringfügige Rotationsasymmetrien zu kompensieren, die einer etwas verschiedenen Absorption in verschiedenen Richtungen infolge der zylindrischen Gestalt der Pille zuzuschreiben sind.

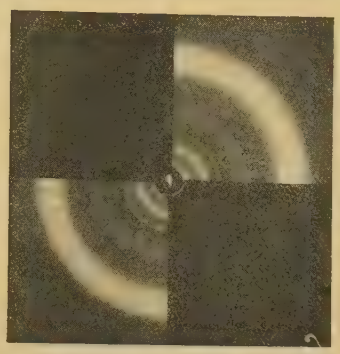


Abb. 3
Beispiel einer Aufnahme (Kunstseide) (Die Interferenzen der anorganischen Vergleichssubstanz sieht man im Mittelpunkt)

Abb. 4 zu sehen. (Das verwendete Photometer erlaubte, unmittelbar die einfallende Intensität unabhängig von der Charakteristik der photographischen Emulsion zu bestimmen.) Die Vergleichsinterferenz I_c ist auf der linken Seite zu sehen. Die Zellulosekurve erstreckt sich über Abbeugungswinkel (2ϑ) von 7—42°.

Wegen der relativ großen Pille von 1,6 mm Durchmesser und der Blendenappertur von 0,8 mm sind dicht beieinanderliegende Linien nicht getrennt. Dies ist jedoch für den vorliegenden Zweck unwesentlich. Die drei im Diagramm der Ramie auftretenden Interferenzen sind die folgenden: (101 + 101), (021 + 002), (040), die bei Kunstseide: (101), (101 + 021 + 002 + 122). (Die 040 erscheint nicht in den Diagrammen) (Gemäß den Rechnungen von Mark[10]) besitzen alle Linien, die bei Winkeln $2\vartheta < 42°$ erscheinen, die Intensität null).

Der erste Schritt ist nun der der Trennung des vom kristallinen Anteil herrührende Strahlung vom Untergrund durch Ziehen der gestrichelten Linie, wobei der Punkt a als ein Maß für die Höhe des Untergrundes bei kleinen Winkeln angesehen werden kann. Zwischen 10 und 30° ist natürlich die Untergrundlinie nicht ganz sichergestellt und wurde mehr oder weniger erraten. Eine Anzahl Gründe, die anderswo im einzelnen behandelt werden[9]), geben uns Anlaß, daß wir den Untergrundverlauf, wie er in Abb. 4 eingezeichnet wurde, weitgehend für korrekt halten dürfen.

Der zweite Schritt ist der Abzug der von der Luft gestreuten Strahlung von dem Untergrund. Die Luftstreuung wurde für einen gegebenen Wert von I_c ein für allemal durch eine Leeraufnahme bestimmt (s. Abb. 5). Die punktierte Linie in Abb. 4 stellt dann den Untergrund, korrigiert für Luft dar. Sie hat den Charakter einer breiten Bande mit einem flachen Maximum.*)

Der dritte Schritt ist die Korrektur des Untergrundes für die inkoherente Strahlung. Zu diesem Zweck wurde angenommen, daß der Untergrund,

*) Es konnte gezeigt werden, daß bei hochorientierten Proben der Untergrund für alle Winkelentfernungen konstante Intensität zeigt[9]).

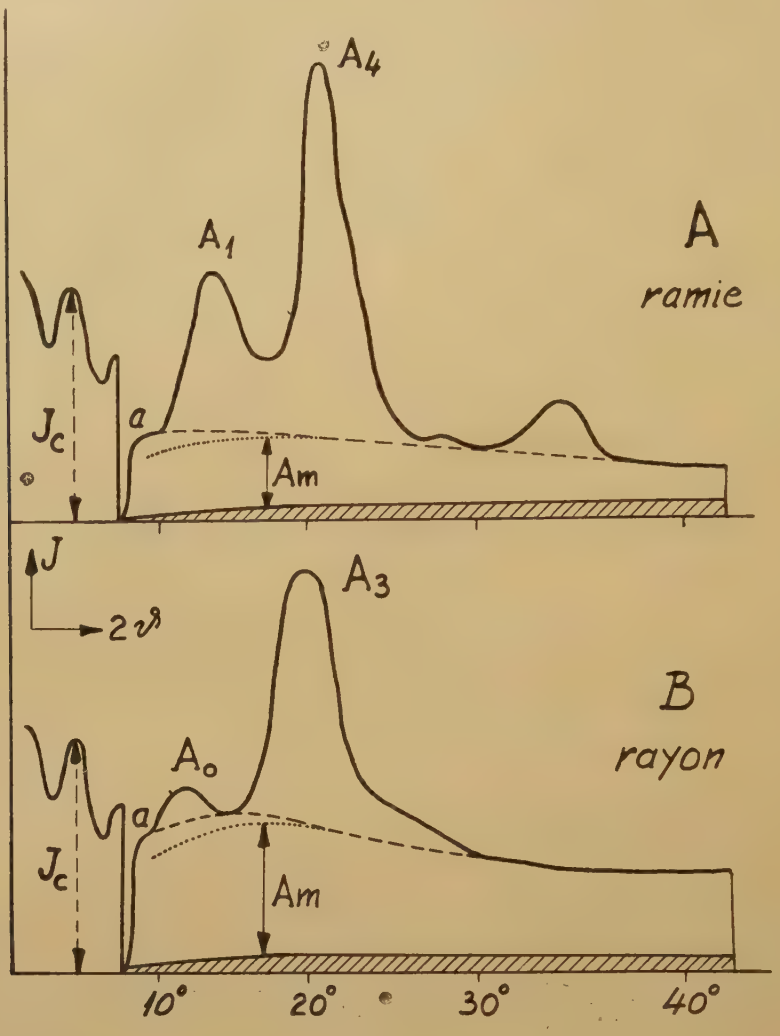


Abb. 4
Radiale Photometerkurven A nativer Ramie, B Kunstseide, I_c Vergleichsinterferenz (gestrichelte und punktierte Linie: Korrektion für Luftstreuung, gestrichelte Fläche: Korrektur für inkohärente Strahlung)

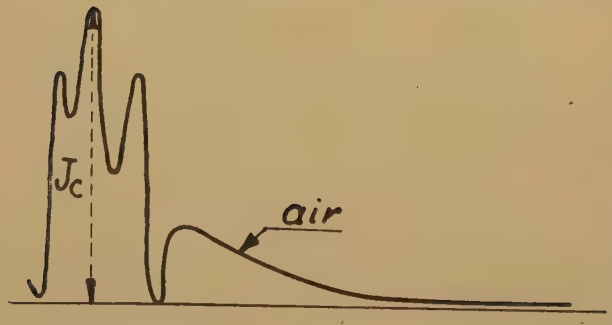


Abb. 5
Photometerkurve der Intensitätsverteilung der durch Luft in der Kamera gestreuten Strahlung

den man auf einer entsprechenden Aufnahme eines Rohrzucker-Einkristalles vermessen konnte, dem inkoherenten Untergrund der Zellulose entspricht (bei gleichem Wert von I_c und gleicher durchstrahlter Substanzmenge). Es ergab sich dieser Untergrund als etwa 1,6 mal intensiver als der von Diamant.

Diese Korrektur entspricht den schraffierten Flächen in Abb. 4. Der verbleibende Teil des Untergrundes darf also der von dem amorphen Anteil gestreuten Strahlen zugeschrieben werden.

Als relatives Maß für den kristallinen Anteil haben wir die Integralfläche über der gestrichelten Linie verwendet. Als relatives Maß für die amorphe Substanz entweder die integrierte Fläche des korrigierten Untergrundes oder ihrer Höhe im Maximum (gekennzeichnet durch den Pfeil A_m in Abb. 4). Beide Beträge führen zu wenig verschiedenen Resultaten. Aus anderweitig auseinandergesetzten Gründen[9]) bevorzugten wir das letztere Maß.

Durch Kippen der Bleisektoren ergibt sich die Möglichkeit, die Konstanz und die gleichmäßige Dichte der Pillen nach einem Ver

fahren von Astbury mittels Absorptionsmessungen festzustellen.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse

Die Endresultate der Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Ergebnisse, sämtlich reduziert auf $I_c = 100$

Objekt	A_m	I_{cr}	I_{tot} (–Luft)
Zellulose I			
a) Baumwolle	28	195	380
b) Ramie I	26	207	410
c) Ramie II	28	195	410
d) Flachs	28[5]	203	405
e) Linters	28	180	380
Mittelwert	28±0,5	198 + 5	398 + 7
f) Zellstoff	34	188	425
g) Bakterienzellulose	58[5]	119	440
Zellulose II			
h) Stapelfaser	58	110	445
i) Kunstseide A	56[5]	111	465
j) Kunstseide B	54	105	428
k) Cellophan	54	128	412
l) Cellophan	52[5]	115	450
m) Reifen-Kunstseide I	59	113	440
n) Reifen-Kunstseide II	56	116	448
o) Lilienfeld-Kunstseide	58	108	437
p) Bemberg-Kunstseide	54	97	440
Mittelwert	56±0,8	111[5] ± 2[5]	440 ± 4
q) Fortisan I	49	108	400
r) Fortisan II	49	108	412
s) Merz. Ramie	47	125	423
t) Merz. Bakterienzellulose	66	95	435

A_m gibt die Höhe des amorphen Maximums (s. Abb. 4) I_{cr} das Integral über die Kristallineninterferenzen und I_{tot} den Gesamtbetrag der Streustrahlung (abzüglich der Luftstreuung). Die Werte sind in willkürlichen Einheiten ausgedrückt (A_m in mm, I_{cr} und I_{tot} in mg Gewicht der ausgeschnittenen Flächen die vorher auf Papier von bekanntem Gewicht pro Flächeneinheit aufgezeichnet wurden. (Alle Größen sind natürlich auf gleiche Werte vom I_c reduziert.)

Alle Proben wurden vor der Aufnahme von Verunreinigungen befreit und ins Gleichgewicht mit der Laboratoriumsluft gebracht. Die Kunstseide A war mit einer minimalen Verstreckung versponnen und hatte deshalb eine geringe Orientierung, die Kunstseide B war mit 70% Verstreckung versponnen und hatte einen sehr hohen Orientierungsgrad.

Tab. 1 läßt erkennen, daß innerhalb der Gruppe der nativen Fasern a—e (Baumwolle, Ramie und Flachs) die Werte von A_m und I_{cr} innerhalb der experimentellen Fehler konstant sind. Die Mittelwerte sind ebenfalls in der Tab. aufgeführt. Zellstoff zeigt einen etwas höheren Wert von A_m und Bakterienzellulose einen noch höheren, gleichzeitig mit einem niedrigeren Wert von I_{cr}, der dem bei Kunstseide nahekommt. (Die Probe zeigte die Kristallinterferenzen von Zellulose I).

In der Reihe der Regeneratzellulose haben alle Kunstseiden und Cellophanproben (h—p) einschließlich der Lilienfeld- und Kupfer-(Bemberg)-Seide praktisch gleiche Werte von A_m und I_{cr}, unabhängig von ihrem Orientierungsgrad, (der auch in den Azetatreifenseiden sehr hoch war.) Nur Fortisan (q und r) neigt zu etwas niederen Werten von A_m. Den niedrigsten Wert an Kristallinität weist merzerisierte Bakterienzellulose auf.

§ 4. Diskussion

Aus den Zahlen von Tab. 1 kann man versuchen, Absolutwerte für den Prozentgehalt an kristalliner Substanz abzuleiten.

Es seien x und y die mittleren kristallinen Anteile in nativen und Regeneratfasern, dann folgt aus dem Verhältnis der I_{cr}-Werte für x/y etwa 198/112 = 1,77. Diese Zahl muß jedoch hinsichtlich der Integration längs Debye-Scherrer-Kreise auf dem ebenen Film und hinsichtlich geringer Differenzen im Feuchtigkeitsgehalt (s. Anm. 9) korrigiert werden.

Beide Korrekturen heben einander nahezu auf und führen schließlich zu einem Wert von 1,78. Aus dem Verhältnis der A_m errechnen wir $\frac{1-x}{1-y}$. Es kann gezeigt werden[9]), daß dieses Verhältnis nicht durch Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt wird. Wir haben also:

$$\frac{x}{y} = 1{,}78 \qquad \frac{1-x}{1-y} = \frac{28}{56} = 0{,}50\,.$$

Wenn wir einen wahrscheinlichen Fehler von 3% in beiden Beziehungen annehmen, ergibt sich:

$$x = 0{,}69^5 \pm 0{,}02 \qquad y = 0{,}39 \pm 0{,}03$$

Diese Werte sind in vernünftiger Übereinstimmung mit denen, die früher abgeleitet oder aus anderen physikalischen Daten[2]) abgeschätzt wurden. Tab. 2 mag dies zeigen.

Tabelle 2

Kristalliner Anteil in nativer Zellulose und Kunstseide, abgeleitet aus verschiedenen physikalischen Messungen

	nativ	regeneriert
Sorptionsisotherme [11])	0,68	0,35
Dichte	0,60	0,25
Orientierung von Modellfäden, abgeleitet aus Doppelbrechung und Röntgenstreuung	—	$\ll$0,40
Hier benutzte Methode	0,70	0,39

Wenn man die Unvollkommenheit der in Betracht gezogenen Methoden (insbesondere die der Dichte-Methode) beachtet, dann zeigen die wiedergegebenen Zahlen gute Übereinstimmung hinsichtlich der richtigen Größenordnung. Andererseits besteht eine beträchtliche Diskrepanz zu den Zahlen, die aus chemischen Methoden abgeleitet wurden. (s. § 1).

Da es jetzt allgemein bekannt ist, daß die Quellungsverhältnisse für Wasserdampf zwischen 35 und 65% relativer Feuchtigkeit (s. Anm. 2) als ein relatives Maß für den amorphen Anteil dienen können, ist es interessant, auch die relativen Beträge an amorphen Substanz (bezogen auf den amorphen Anteil in Baumwolle) als Einheit mit denen zu vergleichen, die aus den Röntgenstreuungen (A_m-Werte in Tab. 1) und den Sorptionsisothermen folgen. Tab. 3 faßt das Ergebnis zusammen.

Tabelle 3

Relativer Betrag an amorpher Substanz (Baumwolle = 1), errechnet aus Röntgenstreuungsmessung und verglichen mit Werten, aus der Sorptionsisotherme abgelesen

	Aus Röntgen-A_m-Werten	Aus Wasserabsorption
Ramie (b, c)	0,95	1,0
Flachs (d)	1,0	1,0
Zellstoff (f)	1,2	1,2 — 1,3
Kunstseidemuster (h bis p)	2,0	1,95 — 2,02
Fortisan-Kunstseide (q, r)	1,75	1,65
Merzerisierte Ramie (s)	1,68	1,60

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Bakterienzellulose wurde nicht mit in die Tabelle aufgenommen, da sie eine anomale Sorptionsisotherme besitzt, die durch Stickstoff enthaltende Verunreinigungen hervorgerufen sein mag[9]).

§ 5. Vergleich mit amorphem Zellulosepulver

Es war früher schon gezeigt worden, daß eine intensive mechanische Bearbeitung von trockenen Zellulosefasern zu Pulverproben führt, die nicht die gewöhnlichen Röntgeninterferenzen zeigen, sondern nahezu amorphe Diagramme[5]).

Abb. 6 gibt Photometerkurven von Röntgenaufnahmen wieder, die an Pulver aus extrem getrockneter Kunstseide (gemahlen) erhalten wurden. In dieser Abbildung wur-

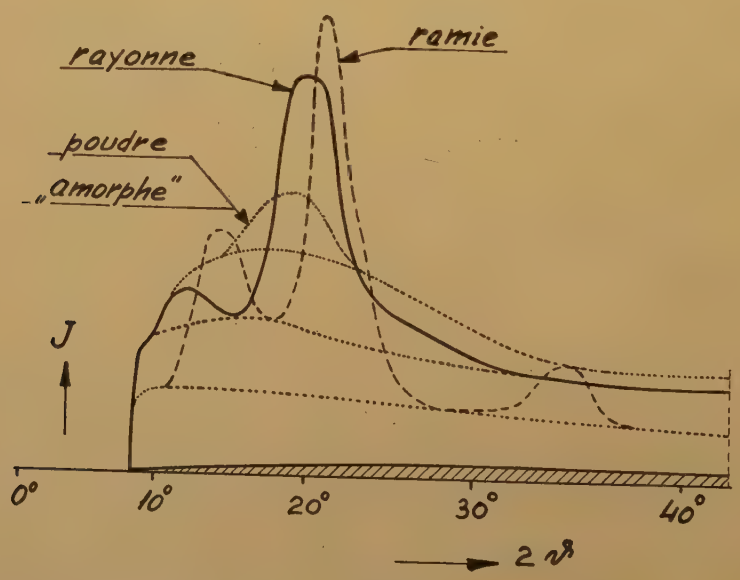


Abb. 6
Photometerkurven von Ramie (gestrichelt), Kunstseide (ausgezogen) und Zellulosepulver (punktiert), maßgerecht aufgetragen

den auch Kurven für Ramie und Kunstseide eingetragen, die mit gleicher Primärintensität und bei gleicher bestrahlter Menge erhalten wurden.

Eine Auswertung nach dem hier beschriebenen Verfahren führt zu dem Resultat, daß das Pulver nur noch einen Bruchteil an kristalliner Substanz von 9% enthält.

Die Benetzungswärme des Pulvers wurde zu 32,3 cal/g gemessen, gegenüber einer solchen von 22 cal/g bei Kunstseide. Da festgestellt werden konnte, daß das Pulver beim Anfeuchten rekristallisiert und dann praktisch denselben Anteil an kristallisierter Substanz besitzt, den Kunstseide zeigt, können wir schließen, daß der Differenzbetrag von 10,3 cal/g gleich der Rekristallisationswärme ist (s. Anm. 5).

Wenn wir annehmen, daß die molare Rekristallisationswärme von Zellulose (pro C_6-Einheit) gleich ist der von β-Glukose, für die 5,5 kcal/pro mol. gesetzt sei (dieser Wert ist nicht weit vom wahren Wert entfernt), so können wir errechnen, welcher Bruchteil im Pulver durch die Benetzung rekristallisiert. Bezeichnen wir diesen Bruchteil mit f, dann gilt

$$5{,}5\,f = 10{,}3 \times 162$$

oder $f = 0{,}31$. Dieser Wert paßt gerade genau zu dem erwarteten, wenn das Pulver mit 9% kristallinem Anteil nach Röntgenstreuungsmessungen rekristallisiert und ein Produkt mit einem kristallinen Anteil von 39% wie bei Kunstseide ergibt. Aus der Abbildung würde für f statt 0,31 $f = 0{,}39$ folgen.

Obgleich also die vorausgesetzte Unterteilung von Zellulosefasern in einen kristallinen und einen amorphen Anteil nicht mehr als eine Näherungsannahme sein kann und kaum eine völlig zutreffende Beschreibung der Verhältnisse ergibt, scheint diese Annahme sich praktisch zu bewähren und zu einer befriedigenden quantitativen Interpretation verschiedener physikalischer Eigenschaften zu führen*).

§ 6. Anwendungen

Die hier beschriebene Methode wurde in der weiteren Forschung angewandt.

Es wurde gefunden, daß bei der sauren Hydrolyse von Kunstseidefasern (Kochen mit 2,5 n Schwefelsäure) innerhalb der ersten Viertelstunde der Reaktion eine Erhöhung der Kristallinität der Präparate bis etwa 50% stattfindet[12]).

Neuerdings wurde gefunden, daß eine Vorbehandlung der Fasern mit 18proz. Natronlauge und nachfolgendem Auswaschen der Lauge in siedendem Wasser ebenfalls eine Erhöhung der Kristallinität ähnlicher Größenordnung hervorruft.

Auch bei Siedehitze mit Säuren aus stark verdünnter Viskose ausgefällte Zellulosepräparate zeigen eine erhöhte Kristallinität dieser Größenordnung.

*) Eine mehr ins Einzelne gehende Analyse findet sich detailliert in der unter [9]) zitierten Arbeit der Verfasser.

Literaturverzeichnis

[1]) C. B. Purves et al., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 59 (1944); R. F. Nickerson et al., Ind. Eng. Chem. **37**, 85, 1480 (1945); **38**, 299 (1946); C. M. Conrad et al., ibid., **37**, 572 and others (1945).
[2]) P. H. Hermans, J. Chim. Phys. **44**, 135 (1947).
[3]) P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibers (Amsterdam-NewYork 1946).
[4]) A. J. Hailwood and S. Horrobin, Paper submitted at the Discussion on Swelling and Shrinking held by the Faraday Society (London 1946).
[5]) P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2547 (1946).
[6]) J. E. Field, J. Appl. Phys. **12**, 23, 39, 42, 44, 52, 92, 109, 153 (1941).
[7]) J. M. Goppel, Thesis Delft (1946); Appl. Sci. Res. A **1**, 3 (1947).
[8]) A. J. Wildschut, Technological and Physical Investigations of Natural and Synthetic Rubber, (Amsterdam—New York, 1946).
[9]) P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Appl. Phys. **19**, 491 (1948).
[10]) H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932).
[11]) A. J. Hailwood and S. Horrobin, Trans. Faraday Soc. **57** B, 84 (1946); General discussion on Swelling and Shrinking (London 1946); see discission remark by D. Vermaas.
[12]) P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci. **4**, 317 (1949).

Diskussionsbemerkungen

F. H. Müller (Marburg). Es scheint mir sehr wichtig und interessant, daß die verschiedensten physikalischen Bestimmungsmethoden des kristallinen Anteils bei Zellulose zu praktisch denselben Werten führen. Darf ich vielleicht auf eine weitere dem Herrn Vortragenden noch nicht bekannte Methode hinweisen, bei der aus dem Abfall des Gleichstromwiderstandes von Papier beim Anfeuchten ein Wert erschlossen wurde, der wiederum fast quantitativ mit den hier mitgeteilten Röntgenuntersuchungsergebnissen übereinstimmt (H. Veith, Frequenz **3**, 165, insb. S. 219, 1949).

Es wäre denkbar, daß auch die Methodik von F. Würstlin, aus der Höhe des amorphen Verlustwinkelmaximums, bzw. dem Verhältnis von amorphem zu kristallinem DK-Sprung sich Schlüsse ziehen lassen müßten, wenn man umgewandelte Derivate der Zellulose zur Untersuchung verwenden könnte, die ein Aufschmelzen zum völlig amorphen Zustand zulassen.

W. Kast (Krefeld). In einem Punkte muß ich dem Herrn Vortragenden widersprechen, wenn er nämlich das Ergebnis seiner Arbeit als etwas enttäuschend bezeichnet. Das mag von der Seite der Praxis aus in gewisser Weise gelten, von der Seite der Wissenschaft aus aber kann der Befund, daß die Kristallinität einer Faser unabhängig ist vom Herstellungsverfahren und vom Orientierungszustand nur als außerordentlich wichtig und interessant bezeichnet werden. Es gilt nun eine Deutung dafür zu finden und da bietet sich vielleicht die Möglichkeit der Annahme, daß zwischen der kristallinen Materie in der nativen Faser der Ausgangssubstanz und der in der wiederausgefällten Zellulose ein gewisser Zusammenhang besteht, indem 50—60% der Moleküle, die dem kristallinen Anteil der nativen Substanz angehören, in der Lösung in paralleler Lage zu lockeren Assoziaten verbunden bleiben. Im Gegensatz zu der Gesamtmenge scheint aber die Art der Verknüpfung der kristallinen Bereiche bei den einzelnen Faserarten durchaus charakteristische Züge aufzuweisen. In dieser Beziehung hat der Herr Vortragende in dem Nachtrage seines kürzlich erschienenen Buches den Anomalien des Röntgenreflexes A_0 bezüglich seiner Intensität und Breite eine interssante Deutung gegeben, und ich möchte fragen, ob er vielleicht bereit wäre, darüber hier noch einige Worte zu sagen.

O. Kratky (Graz). Die Messungen von Hermans sind zweifellos der erste experimentelle mit aller Sauberkeit durchgeführte Versuch der Absolutbestimmung des kristallinen Anteils in Zellulose, und ich kann Herrn Hermans zu diesen schönen Ergebnissen nur beglückwünschen. Die Untersuchungen ergänzen sich im übrigen aufs beste mit älteren Untersuchungen von uns (O. Kratky und A. Sekora, Kolloid-Z. **103**, 169 1944), in welchen gezeigt werden konnte, daß bei Hydratzellulose während der Trocknung, sowie bei diversen Deformationen im gequollenen, wiedergequollenen und trockenen Zustand keine feststellbare Änderung der Menge des kristallinen Anteils erfolgt. Herr Hermans hat zwar seine Messungen nicht im Verlaufe solcher Vorgänge gemacht, wohl aber verschiedene Endprodukte mechanische Behandlungen, nämlich fertige Fäden, miteinander verglichen und ist zu einem Ergebnis gelangt, das unsere Feststellung der Konstanz des kristallinen Anteils bestätigt.

Der problematische Punkt in der Hermansschen Untersuchung ist die Frage, ob es wirklich berechtigt ist, a priori anzunehmen, daß die zwei sich im Röntgenbild unterscheidenden Substanzen, nämlich native Zellulose und Hydratzellulose, im Falle gleichen kristallinen Anteils dieselbe Fläche für die Äquatorinterferenzen und die gleiche Höhe des Untergrundes in deren Maximum ergeben würden. Aus einer solchen Annahme ergibt sich erst die Berechtigung, die Absolutbestimmung in der von Herrn Hermans angegebenen Weise durchzuführen. Ich möchte den Herrn Vortragenden und auch Herrn Professor Kast, der sich in letzter Zeit mit derartigen Fragen beschäftigt hat, fragen, ob diese plausible aber nicht selbstverständliche Annahme durch unabhängige Argumente gestützt werden kann.

Die Konstanz des kristallinen Anteils legt, wie betont wurde, die Vermutung nahe, daß es sich in allen Fällen um die in der nativen Faser vorhanden gewesenen und nie vollständig zerstörten kristallinen Bereiche handelt. Ich kann nun von folgendem, gemeinsam mit Dr. Treiber durchgeführten Experiment Mitteilung machen, das in Zusammenhang mit dieser Frage von Interesse ist. Wir haben Viskose auf das etwa 20-fache verdünnt, im Vakuum wiederankonzentriert (was wegen der Tendenz zur Hautbildung gewisse experimentelle Schwierigkeiten verursacht) und nun in normaler Weise Hermansfäden hergestellt. Zum Vergleich wurden aus derselben Ausgangsviskose ohne Verdünnung und Wiederankonzentrierung ebenfalls Fäden gemacht. Die beiden Produkte unterscheiden sich in erster Näherung nicht in der Menge des kristallinen Anteils. Wenn die Auffassung Staudingers und auch der Svedbergschen Schule zutrifft, daß sehr verdünnte Viskoselösungen molekulardispers sind, so spricht dieser Befund dafür, daß die Eigenschaften des Zellulosemoleküls, nicht aber aus dem nativen Zustand herübergerettete mizellare Bereiche die Ursache für das Zustandekommen eines von den experimentellen Bedingungen der Fadenherstellung so wenig abhängigen kristallinen Anteils darstellen.

W. Kast (Krefeld). Zu der von Herrn Kratky angeschnittenen Frage kann ich folgendes sagen: Die vom Herrn Vortragenden benutzte Methode setzt voraus, daß bei den vermessenen Fasern nicht solche Gitterstörungen oder Abweichungen vorliegen, daß der Prozentsatz der in dem außen nicht mehr erfaßten Winkelbereich liegenden Interferenzintensität geändert wird. Bei der Fortisanfaser könnte aber so etwas vielleicht vorliegen, da desazetylierte Fasern nach unseren Erfahrungen häufig eine zweite Komponente enthalten, deren Identität in Richtung der Faserachse nicht 2 sondern 3 Glukoseringe umfaßt. Solange die Meßpunkte gut auf die Gerade fallen, kann man sicher sein, daß keine Störungen vorliegen, aber auch hier fällt der Punkt für die Fortisanseide auffallend stark heraus. Die Frage nach der Kristallinität der Fortisanseide ist also noch nicht eindeutig beantwortet.

E. Steurer (Kelheim/Donau). Die Übereinstimmung im Kristallinitätsgrad bei den im Handel befindlichen Hydratzellulosefasern ist bedingt durch die relativ geringen Unterschiede der verschiedenen Herstellungsverfahren. Durch Wahl anderer Herstellungsbedingungen kann man den Kristallinitätsgrad einer Faser gegenüber der Normalfaser um etwa 15—20% steigern. Den maximal möglichen Variationsbereich im Kristallinitätsgrad von Zellulose beobachtet man bei schwinggemahlenen Präparaten, die im röntgenamorphen Zustand einen Kristallinitätsgrad von etwa 20% und nach Rekristallisation durch Benetzen mit geeigneten Flüssigkeiten bis zu 60% aufweisen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.). Die vom vorangehenden Diskussionsredner hervorgehobene Diskrepanz zwischen dem von Hermans ermittelten Prozentsatz kristallinen Anteils bei Fortisan und dem vom Vorredner gefundenen Prozentsatz bei einer anderen Fortisanprobe könnte evtl. damit erklärt werden, daß im einen Fall eine im Fällbad hochverstreckte Probe vorliegt, im andern eine auf trockenem Weg ersponnene und dann nachverstreckte.

Die von Hermans erhobenen Befunde und ihre Bestätigung durch Kast sind von grundlegender Bedeutung für die Kunstfaser-Industrie, weil sie zeigen, daß kaum je Aussicht besteht die Naturfaser in Einzelheiten des Baus nachzuahmen (was aber die Erreichung guter mechanischer

Eigenschaften auf anderen Wegen nicht ausschließt). Abgesehen von Unterschieden des Polymerisationsgrades sind natürliche und künstliche Zellulosefasern nach dem nunmehrigen Stand unserer Erkenntnis vor allem in zwei Punkten verschieden: die natürlichen Fasern zeigen in vielen Fällen wie z. B. bei Baumwolle, eine spiralige Anordnung der Bauelemente, der zweite grundlegende Unterschied ist der so sehr verschiedene Betrag des kristallinen Anteils.

Daß in pulverisierter Zellulose, wie aus dem Vortrag hervorgeht, bei Berührung mit Wasser der kristalline Anteil stark anwächst, könnte man versucht sein so zu deuten, daß 40% kristalliner Anteil einem Gleichgewichtszustand bei normaler Temperatur entsprechen; gegen eine solche Vermutung spricht aber der Umstand, daß, wie ebenfalls aus dem Vortrag hervorgeht, der kristalline Anteil durch Behandlungen bei erhöhter Temperatur vermehrt wird; andererseits ist thermodynamisch nicht einzusehen, wieso der geordnete (kristalline) Zustand bei hoher Temperatur begünstigt sein soll. Es liegt also nahe anzunehmen, daß ein auch bei hoher Temperatur noch bei sehr hohen kristallinen Anteilen liegendes Gleichgewicht selbst bei hoher Temperatur nur langsam sich einstellt.

Hoeckeskamp (Wuppertal). 1. Kennt man die Größe des kristallinen Anteils bei einer frisch gesponnenen und noch nicht getrockneten Kunstseide, und wie ändert diese Größe sich nach der Trocknung?

2. Ist der Betrag des kristallinen Anteils maßgebend für die Gebrauchsgüte einer Zellulosefaser? Vom Diskussionsredner wurde die Meinung geäußert, daß das auf keiner Weise der Fall sein kann, da der kristalline Anteil anwächst, wenn man die Zellulose mit Säuren behandelt, d. h. sie hydrolysiert, und Hydrozellulosen bekanntlich nur sehr wenig widerstandsfähig sind.

P. H. Hermanns (Utrecht) zu F. H. Müller. Die Veithsche Arbeit war mir nicht bekannt und ich danke Herrn Müller für den Hinweis.

P. H. Hermans (Utrecht) zu W. Kast (mit 3 Abb.). Die von Herrn Kollegen Kast angeführte Erklärungsmöglichkeit gehört zu einem viel diskutierten aber noch immer ungeklärten Fragenkomplex. Sie verdient sicher genaueste Überlegung, obwohl die von Herrn Kratky mitgeteilten Versuche eher wieder dagegen sprechen. Eine endgültige Stellungnahme scheint jedoch zur Zeit noch nicht möglich.

Der Anregung von Herrn Kast, noch etwas über die Anomalie des Reflexes A_0 mitzuteilen, folge ich gern.

Obwohl bei der Mehrzahl der untersuchten Kunstfasern die addierte Intensität aller kristallinen Reflexe nahezu konstant gefunden wurde, ergibt sich bei separater Betrachtung der einzelnen Reflexe, daß die integrierte Intensität des A_0-Reflexes ziemlich erhebliche Schwankungen aufweist, während die des A_3A_4 Reflexes konstant ist. Weil die absolute Intensität des A_0 Reflexes soviel kleiner ist als die des A_3A_4 Reflexes, machen sich diese Schwankungen in der Summe prozentual kaum mehr bemerkbar. Studiert man sie aber für sich, dann scheint sich eine noch außerhalb den (allerdings ziemlich bedeutenden) Versuchsfehlern liegende Korrelation zwischen der Intensität und der Halbwertsbreite des A_0-Reflexes aufzuzeigen. In der Abbildung 1 ist das Intensitätsverhältnis A_3/A_0 aufgetragen gegen der Halbwertsbreite von A_3 (in willkürlichem Maßstab). Man sieht, daß niedrige Intensität von A_0 mit größerer Schärfe zusammengeht und umgekehrt.

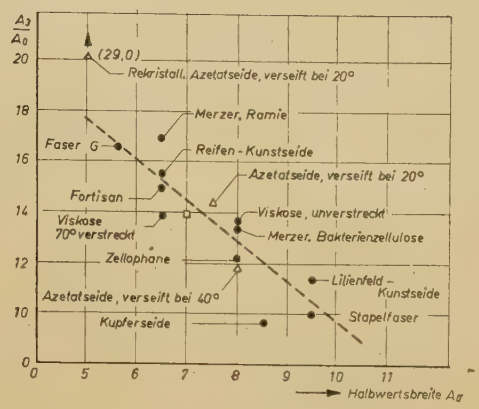


Abb. 1

Bei den nativen Zellulosen sind derartige Schwankungen nicht beobachtet worden.

Die Erklärung dieser Tatsachen ist vielleicht in folgender Richtung zu suchen.

Bei den nativen Fasern, wo die Intensität und die Breite der Reflexe konstant sind, liegen Kristallite etwa konstanter Größe und Güte vor. Die mittlere Anzahl gut geordneter Schichten unterscheidet sich nicht nach den verschiedenen Raumrichtungen.

In den regenerierten Fasern hingegen, dürften Form und Ausbildungsgüte der kristallinen Bezirke erheblichen Variationen unterliegen. Kratky hat mittels der Kleinwinkelstreuung endgültig gezeigt, daß den Kristalliten der Kunstfasern Bändchengestalt zugeschrieben werden muß (Siehe Abb. 2). Die A_0-Ebene ist die Bändchenebene und die A_3- und A_4-Ebenen (in der schematischen Abb. zu einer Ebene zusammengefaßt) liegen annähernd senkrecht dazu.

In sämtlichen Kunstfasern wird das Intensitätsverhältnis $(A_3 + A_4)/A_0$ viel größer gefunden als es nach dem Gittermodell der Zellulose II theoretisch sein sollte. Das dürfte bedeuten, daß die Ordnung nach A_3 über diejenige nach A_0 stark bevorzugt ist. Diese Aussage ist praktisch gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Kristallite eine ausgeprägt bändchenförmige Gestalt haben. Die intermolekularen Anziehungskräfte sind in der Normale zur A_3-Ebene viel größer als in der Normale zur A_0 Ebene.

Außer von der „Kristallinität" als Maß einer mittleren dreidimensionalen Ordnung sollte man vielleicht eher auch separat sprechen von dem Maß der zweidimensionalen Ordnung nach den beiden erwähnten senkrecht zueinander stehenden Richtungen, womit der Begriff der „Kristallinität" eine Erweiterung erfährt.

Wie in dem rechten Teil der Abb. 2 schematisch angedeutet wurde, ist die Spaltung nach A_0 über die nach A_3 bevorzugt. Man kann sich sogar Anteile (dünne Spaltschichten) denken wo die Moleküle bloß nach A_3 und gar nicht mehr nach A_0 geordnet liegen (weil sie z. B. bloß eine Molekülschicht dick sind). Solche Anteile werden noch zur Intensität des A_3 Reflexes beitragen und nicht mehr zu A_0.

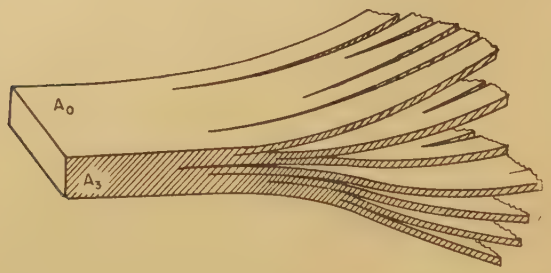


Abb. 2. Diagramm eines Kristallitteiles mit der blättchenartigen Fransung.

Die gefundenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kunstfasern dürften dann auf solche in lateraler Ordnung (Ordnung in Richtungen senkrecht zur Kettenachse) zurückzuführen sein. Die Resultate könnten dann etwa wie folgt interpretiert werden:

In den Kunstfasern ist die mittlere laterale Ordnung nach A_3 (welche der kräftigsten seitlichen Kohäsionstendenz der Ketten entspricht) immer etwa die gleiche. Die Ordnung in der anderen Richtung (A_0) unterliegt Schwankungen, in dem Sinne, daß, je größer die mittlere Dicke und Ausbildungsvollkommenheit der Lamellen wird (Zunahme der Schärfe von A_0), je weniger die Gesamtzahl wohl ausgebildeter A_0-Kontakte ist (niedrigere Intensität von A_0). Spielen hier „Rekristallisationsvorgänge" eine Rolle, so sind diese auch im Zweidimensionalen zu denken.

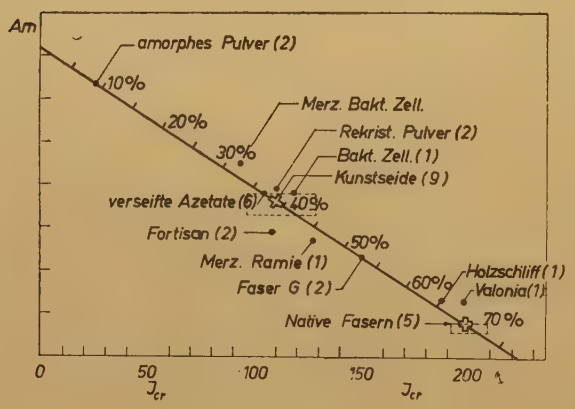


Abb. 3

Nomogramm des kristallinen Anteils für Zellulosen, A_m-Werte, aufgetragen gegen J_{cr}-Werte. Alle experimentellen Punkte sollten auf die ausgezeichnete Linie fallen, die eine entsprechende Kristallinitätsskala besitzt. Zahlen in Klammern geben die Zahl der Parallelbestimmungen für die betreffenden Punkte. Bei den nativen Fasern und den Kunstseiden ist die Streuung der Einzelbestimmungen durch die gestrichelten Kästchen angedeutet.

Bei konstanter mittlerer Ordnung nach A_3 gibt es dann offenbar Fasern mit zahlreichen Stellen mäßig guter (oder schlecht) ausgebildeter Ordnung nach A_0 und Fasern die mehr oder weniger „rekristallisiert" sind unter Umwandlung dieser zahlreichen Stellen mäßiger Ordnung nach A_0 in weniger und ausgedehnteren Stellen besserer Ordnung nach A_0.

Eine Stütze für diese Vorstellungen geht vielleicht noch hervor aus folgender Tatsache.

Man kann Azetylzellulose schön rekristallisieren lassen durch Erhitzen im Rohr mit Methylalkohol bei 100°. Verseift man solche Azetate vorsichtig (mit Ammoniak bei Zimmertemperatur) zu Zellulose, so weisen sie einen besonders scharfen A_0 Reflex sehr niedriger Intensität auf (siehe Abb. 1). Das ohne vorherige Rekristallisation verseifte Material gibt einen intensiveren und breiteren A_0 Reflex.

Schließlich sei noch gezeigt, wie man nach einer Anregung, die ich dem Herrn Kollegen Kast (Krefeld) verdanke, die im Vortrag mitgeteilten experimentellen Werte von I_{cr} und A_m zu einem „Kristallinitätsnomogramm" verarbeiten kann (Abb. 3). Die schiefe Gerade stellt den theoretischen Ort aller Beobachtungspunkte dar. Sie trägt eine Kristallinitätsskala, die basiert ist auf den mit Kreuz angegebenen mittleren Punkten einerseits für eine Reihe von Kunstseiden und andererseits von mehreren nativen Fasern. Tatsächlich fallen die experimentellen Punkte immer ungefähr auf diese Linie.

P. H. Hermanns (Utrecht) zu O. Kratky. Die Anerkennung unserer Arbeit durch Herrn Kollegen Kratky ist sehr erfreulich. Tatsächlich sind die Resultate in bester Übereinstimmung mit früher von ihm und seinen Mitarbeitern gemachten Feststellungen.

Als unabhängiges Argument für den von Herrn Kratky als noch problematisch bezeichneten Punkt (welcher auch von uns als derart empfunden worden ist) dürfte vielleicht angeführt werden, daß innerhalb des untersuchten Winkelbereiches von 7—42° die Gesamtstreuung der regenerierten und der nativen Fasern innerhalb von weniger als 10% die gleiche ist.

P. H. Hermanns (Utrecht) zu Hoeckeskamp. Unsere Methode eignet sich nicht zur Untersuchung der gequollenen Substanz, so daß sich über die Kristallinität der noch nicht getrockneten Faser leider nichts aussagen läßt.

Es ist tatsächlich sehr unwahrscheinlich, daß eine eindeutige Korrelation zwischen Kristallinität im vorliegendem Sinne und Gebrauchswert bestehen würde. Die etwa gleiche Kristallinität von Kunstseiden sehr verschiedener Eigenschaften spricht eher zu Gunsten des Gegenteiles.

Aus der Kolloid-Abteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über die Rheologie organischer Gläser

Von Walter Scheele

Mit 7 Abbildungen

I.

In der Chemie und Physik der Hochmolekularen kann man zwei Forschungsrichtungen unterscheiden. Die eine beschäftigt sich mit dem gelösten, die andere mit dem lösungsmittelfreien Zustand. Für die Technik ist der letztere der interessantere, kann man doch erhoffen, daß mit seiner Erforschung die technologischen Prüfmethoden entweder eine wissenschaftliche Untermauerung erfahren oder aber durch exaktere Methoden ersetzt werden können. Im Rahmen derartiger Bestrebungen und nicht zuletzt auch um einen Einblick in die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften organischer Gläser von ihrer chemischen Konstitution sowie ihrem inneren, übermolekularen Aufbau zu erhalten, sind Studien von Verformungsprozessen aller Art von besonderer Bedeutung. Der vorliegende Vortrag bringt in großen Zügen die bisherigen Ergebnisse von Untersuchungen, die sich mit dem stationären Fließprozeß bei Kettenpolymerisaten beschäftigen.

II.

Unter der Fließkurve eines Materials verstehen wir die Funktion

$$v = f(\tau)$$

wobei v die stationäre, d. h. die über die Versuchsdauer konstante Fließgeschwindigkeit — gemessen etwa in cm/sec — und τ die angelegte Schubspannung — gemessen etwa in kg/cm² — bedeuten.

Beschränkt man die Betrachtungen auf organische plastische Massen, so sind die Fließkurven entweder Geraden oder gegen die τ-Achse konvex gekrümmte Kurven. Im ersten Falle spricht man von Newtonschem, im anderen von nicht-Newtonschem Fließen. Wir sehen davon ab, daß die Verhältnisse sich durch das Auftreten einer Fließgrenze, d. h. einer Mindestschubspannung, bei deren Unterschreitung Fließen überhaupt nicht mehr beobachtet wird (yield value), komplizieren können[1]). Abb. 1

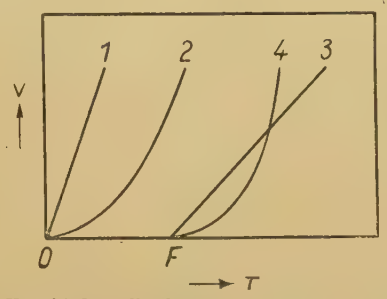


Abb. 1 Verschiedene Fließkurven: 1 und 3 — Newtonsches Fließen, 2 und 4 — nicht Newtonsches Fließen, OF — Fließgrenze, τ — Schubspannung, v — Fließgeschwindigkeit

zeigt solche Fließkurven in schematischer Darstellung. Es gelten die Beziehungen:

$$v = k \cdot \tau \qquad (k = 1/\eta) \qquad (1)$$

Newtonsches Fließen

$$\text{a)}\quad v = k' \cdot \tau^n \qquad \text{b)}\quad v = k' \cdot e^{n \cdot \ln \tau} \qquad (2)$$

Nicht-Newtonsches Fließen

In (1) ist $1/\eta$ die Fluidität, η selber die Viskosität. In (2) sind n und k' Konstanten.

Newtonsches Fließen zeigen z. B. die Sulfonamidharze, die sich als zu Gläsern erstarrte Schmelzen von Gemischen geeigneter aromatischer Sulfonamidabkömmlinge erwiesen haben[2]). Nicht-Newtonsches Fließen zeigen in jeweils bestimmtem Temperaturbereich die meisten Kettenpolymerisate wie Polystyrol, Polyacrylsäureester, Polyisobutylen, Polyvinylacetate, Polyvinylazetale und dergl. mehr. Aber auch Kampher als Beispiel eines ganz anders aufgebauten Körpers zeigt nicht-Newtonsches Fließen in freilich für quantitative Messungen nicht genügend reproduzierbarer Weise. Schließlich sind geblasene und nicht geblasene Bitumina Beispiele für die Tatsache, daß es selbst innerhalb einer Gruppe kommensurabler Stoffe gleitende Übergänge geben kann. Im allgemeinen sind nämlich geblasene Bitumina dicht unterhalb ihres empirisch ermittelten Erweichungspunktes (Ring u. Kugel) nicht-Newtonsche Körper, wäh-

[1]) Näheres hierüber in: R. Houwink, Elastizität, Plastizität u. Struktur der Materie (Dresden u. Leipzig 8 ff., 1938).

[2]) W. Scheele u. L. Steinke, Kolloid-Z. **100**, 361 (1942); **97**, 176 (1941); W. Scheele, Th. Timm u. M. Fredenhagen, Kunststoffe **39**, 109 (1949); **39**, 143 (1949).

*) Noch unveröffentlichte Versuche von W. Scheele u. Mitarbeitern.

rend die nicht geblasenen durchweg Newtonsches Fließen zeigen[3]).

Wir beschäftigen uns in den folgenden Ausführungen mit der Analyse einer nicht-Newtonschen Fließkurve und insbesondere mit der Auffindung einer Größe, die den Fließprozeß eines Körpers im nicht-Newtonschen Gebiet als Funktion der Temperatur darzustellen gestattet. Wir bemerken, daß von einer Viskosität wie bei Newtonschen Körpern hier wohl nicht gesprochen werden kann.

III.

Formal wird die Fließkurve eines nicht-Newtonschen Körpers durch die Beziehung (2) beschrieben, d. h. in einem größeren Schubspannungsbereich kann man die Gültigkeit eines Potenzgesetzes annehmen und kommt bei der Beschreibung der experimentellen Daten mit nur einem Exponenten (n) aus[4]). Die Frage, ob sowohl bei sehr großen, als auch sehr kleinen Schubspannungen die Fließkurven in Geraden übergehen, wie es bei strukturviskosen Lösungen der Fall ist[5]), muß zunächst offen bleiben.

Die Gültigkeit von Gleichung (2) ist verschiedentlich bestätigt worden[6]). Wir zeigen das nochmals am Beispiel eines Polyvinylazetates. Abb. 2 gibt das gesamte Fließkurvendiagramm, soweit es der Messung zugänglich war, wieder. Man sieht, wie die Kurven sich mit sinkender Temperaptur zu immer höheren Schubspannungsbereichen

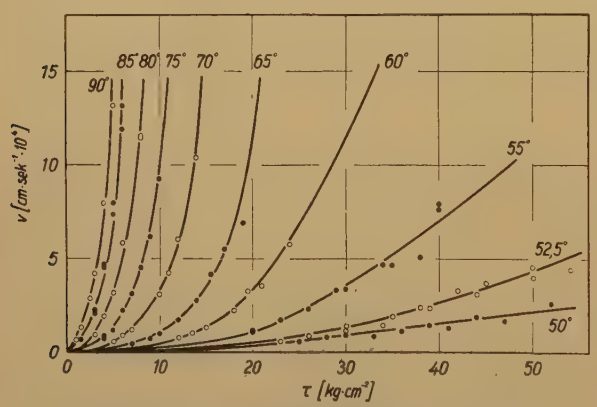


Abb. 2 Fließkurvendiagramm eines relativ hochpolymeren Vinylazetates

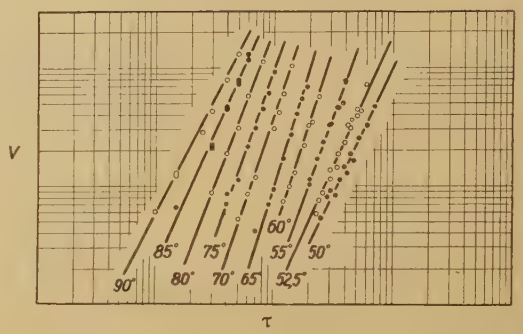


Abb. 3 Fließkurvendiagramm eines relativ hochpolymeren Vinylazetats in doppellogarithmischer Darstellung

verschieben. Ihre Krümmung wird zunächst immer ausgeprägter. Abb. 3 zeigt das gleiche Fließkurvendiagramm in doppeltlogarithmischer Auftragung. In dem eingestellten Bereich der Schubspannungen sind die Fließkurven nunmehr Geraden, was bei Gültigkeit von (2) auch der Fall sein muß. Der Exponent n ist der tang des Neigungswinkels der Kurven, ihr Ordinatenabschnitt ist der Logarithmus der Konstanten k in (2). Man erkennt, daß die Neigung der Geraden mit fallender Temperatur zunächst zunimmt (n nimmt zu), um dann wieder abzunehmen (n wird wieder kleiner). Trägt man n gegen die reziproke absolute Temperatur auf, wie es in Abb. 4 (Kurve I) geschehen ist, so ergibt sich in der Tat ein scharfes Maximum, zu dessen beiden Seiten n mit steigender und fallender Temperatur linear abnimmt und sich dem Wert 1 nähert. (Übergang zu Newtonschem Fließen)[7]). Über den Verlauf der Temperaturfunktion von n kann man daher folgendes aussagen: Bei sehr hohen Temperaturen wird ein Kettenpolymerisat sicherlich ein Newtonscher Körper sein (n = 1). Ob sich das experimen-

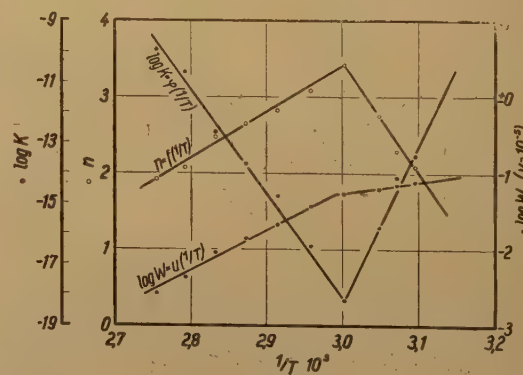


Abb. 4 Abhängigkeit der Konstanten n und K, sowie der Logarithmus der spez. Verformungsleistung von der Temperatur

[3]) R. Houwink, loc. cit. 168 ff., Abschnitt über Bitumina.

[4]) T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers (New York 1948), 32 ff.

[5]) W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide (Dresden u. Leipzig 1942), 121 ff.

[6]) R. Houwink, loc. cit. 154—55.

[7]) W. Scheele u. Th. Timm, Z. Naturforsch. 4 a, 639 (1949).

tell zeigen lassen wird, ist eine Frage der Beständigkeit der Polymerisate bei hohen Temperaturen. Nimmt die Temperatur ab, so wird schließlich nicht-Newtonsches Fließen beobachtet; n nimmt linear mit 1/T bis zu einem Maximum zu, um dann wieder abzunehmen. Ob bei tiefen Temperaturen erneut ein Newtonsches Gebiet auftritt oder aber n unter den Wert 1 absinkt, muß vorerst noch offen bleiben, wie auch zurzeit nicht entschieden werden kann, ob der Übergang von nicht-Newtonschem zu Newtonschem Fließen kontinuierlich erfolgt oder sich durch einen Knickpunkt der Funktion $n = f(1/T)$ anzeigt.

Es liegt nun sehr nahe, die Temperatur des Maximums mit dem Transformationspunkt (Knickpunkt in der Volumen-Temperaturkurve), wie er von E. Jenckel[8]) zur Charakterisierung Hochpolymerer herangezogen und als typisches Merkmal des Glaszustandes diskutiert wurde, in Zusammenhang zu bringen. Wenn auch noch experimentell erwiesen werden muß, ob mit dem Transformationspunkt und dem Maximum der Temperaturfunktion von n kommensurable Zustände der Materie gekennzeichnet werden, so wird man auch ohne diese Kenntnis das Zusammenwirken zwischen mikrobrownscher und makrobrownscher Bewegung bzw. die bei mittleren Temperaturen auftretende und sowohl bei höheren als auch bei sehr tiefen Temperaturen verschwindende „Konfigurationselastizität“[9]) als für das Auftreten des n-Maximums verantwortlich erörtern wollen; und es sieht daher so aus, als ob man mit der Temperaturfunktion von n die physikalisch-chemische Bedeutung des Exponenten n und damit den nicht-Newtonschen Fließprozeß aus den intermolekularen Zusammenhaltsmechanismen heraus erfassen könnte. Untersuchungen sowie Überlegungen hierüber sind im Gang. Es sei bereits an dieser Stelle betont, daß alle weiteren rheologischen Betrachtungen, bei denen die Temperaturabhängigkeit von n eine Rolle spielt, sich auf den linearen Ast der Funktion $n = f(1/T)$ oberhalb der Temperatur des Maximums beziehen.

Es bedarf nur einer kurzen Erwähnung, daß die Abhängigkeit der Konstanten k in (2) von der Temperatur einen durch die Temperaturfunktion von n vorgeschriebenen Verlauf hat. Die Kurve II in Abb. 4 ist die Funktion $\log k = f(1/T)$. Sie hat an der Stelle des Maximums von n ein Minimum.

IV.

In die Abb. 4 ist eine weitere Kurve (III) eingetragen, nämlich die Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Verformungsleistung W von der reziproken absoluten Temperatur. Sie hat dort, wo Maximum von n bzw. Minimum von log K auftreten, einen Knickpunkt.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich nun mit der Verformungsleistung als einer im nicht-Newtonschen Gebiet bequem verwendbaren, rheologischen Größe[10]). Die Fläche, die die einzelnen Fließkurven der Figur 2 mit der Ordinate bis zu einer konventionellen Fließgeschwindigkeit v einschließen, ist das Integral über $\tau\,dv$ in den Grenzen 0 bis v. Es hat die Dimension einer Leistung pro cm². Wir sprechen von der Verformungsleistung W, bzw. der Verformbarkeit 1/W. Somit sind zwei Größen definiert, die der Viskosi- und der Fluidität Newtonscher Systeme entsprechen und die den gesamten Verlauf der Funktion $v = f(\tau)$ erfassen. Es gelten demzufolge die Definitionsgleichungen:

$$W \equiv \int_0^v \tau\,dv \qquad (3)$$

$$1/W \equiv \frac{1}{\int_0^v \tau\,dv} \qquad (4)$$

In den Anfängen unserer rheologischen Arbeiten haben wir die Verformungsleistung empirisch ermittelt[11]). Nachdem wir aber die Gewißheit besitzen, daß in einem größeren Bereich der angelegten Schubspannungen*) die Beziehung (2) bei sämtlichen von uns bislang untersuchten Stoffen erfüllt ist, kann man auch eine Berechnung der Verformungsleistung mit Hilfe der sich aus den doppeltlogarithmischen Fließkurven ergebenden Konstanten n und K vornehmen[12]). Das Integral (3) läßt sich nämlich lösen, wenn man τ mittels (2) substituiert. Man erhält dann:

$$W \equiv K^{-\frac{1}{n}} \int_0^v v^{\frac{1}{n}} \cdot dv$$

[8]) E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942); Kunststoffe **31**, 209 (1941); E. Jenckel u. K. Ueberreiter, Z. phys. Chem. A **182**, 361 (1938).
[9]) Vergl. dazu T. Alfrey, loc. cit. 116 ff.
[10]) W. Scheele, Z. Naturforschg. **4a**, 433, (1949).
[11]) W. Scheele u. Mitarbeiter, Kolloid-Z. **103**, 1 (1943); **105**, 209 (1943); **108**, 44 (1944).
*) Die maximalen Schubspannungen betrugen 75 kg/cm².
[12]) W. Scheele, Z. Naturforschg. **4a**, 433, (1949).

Für die Verformungsleistung bzw. die Verformbarkeit ergibt sich:

$$W = K^{-\frac{1}{n}} \cdot \frac{n}{n+1} \cdot v^{\frac{n+1}{n}} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{W} = K^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{n+1}{n} \cdot v^{-\left(\frac{n+1}{n}\right)} \qquad (6)$$

Setzt man in (5) und (6) für $v = 1$, so erhält man beide Größen für die Einheit der Fließgeschwindigkeit. Zweckmäßig spricht man von spezifischer Verformungsleistung W_s bzw. spezifischer Verformbarkeit $1/W_s$ und erhält für sie:

$$W_s = K^{-\frac{1}{n}} \cdot \frac{n}{n+1} \qquad (7)$$

$$\frac{1}{W_s} = K^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{n+1}{n} \qquad (8)$$

In den Gleichungen (5) bis (8) kommen neben v nur die Konstanten n und K vor. Sie können — wie schon erwähnt — aus den doppeltlogarithmischen Fließkurven abgeleitet werden. Damit lassen sich die Verformungsleistung bzw. die Verformbarkeit für jede obere Grenze des Integrals (3) berechnen. Den Zusammenhang speziell zwischen der spezifischen Verformungsleistung und den Konstanten n und K vermittelt die Abb. 5. Eine Erläuterung erübrigt sich.

Die Verformungsleistung ist eine Funktion der Temperatur, wie die Viskosität auch. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab. Trägt man den Logarithmus der Verformungsleistung gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man — falls die Messungen über sehr breite Bereiche von Schubspannung und Temperatur ausgedehnt werden — Kurven, die aus zwei

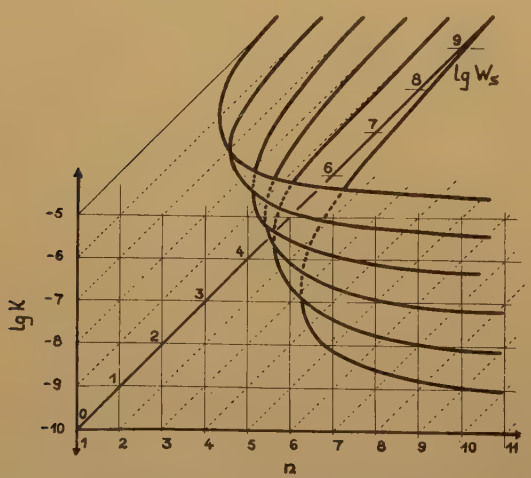


Abb. 5 Abhängigkeit der spez. Verformungsleistung von den Konstanten n und K in Gleichung (2)

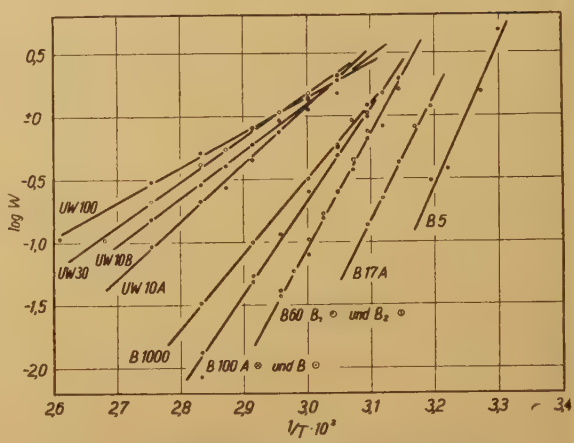


Abb. 6 Temperaturfunktionen der Verformungsleistung ($\infty - 10^{-4}$) einiger polymerhomologer Vinylazetate

linearen Ästen bestehen (Knickpunkt). Kurve III in Abb. 4 zeigt dieses bei einem Polyvinylazetat. Die nun folgenden Ausführungen beschäftigen sich nur mit dem linearen Ast der Temperaturfunktion der Verformungsleistung oberhalb der Temperatur des Knickpunktes. Es gilt:

$$W_{(V)} = A \cdot e^{K_W/T} \qquad \left(K_W = \frac{Q_W}{R}\right) \qquad (9)$$

In (9) sind A und K_W Konstanten. Speziell K_W ist die Richtungskonstante der Funktion $\log W = f(1/T)$ und entspricht einer Aktivierungsenergie Q_W. Vorbehaltlich aller weiteren Kenntnisse, die über die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung noch in Erfahrung gebracht werden können, möge schon jetzt von einer Aktivierungsenergie der Verformung gesprochen werden.

Abb. 6 gibt die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung einiger polymerhomologer Vinylazetate[13]) wieder (der Polymerisationsgrad nimmt von den B-Produkten zu den U-Polymerisaten zu). Gleichung (9) wird ausgezeichnet erfüllt, der lineare Verlauf der Kurven ist unverkennbar. Der Neigungswinkel der Geraden mit der Abszisse ist deutlich vom Polymerisationsgrad abhängig (s. unten).

Die Aktivierungsenergie der Verformung ist von der Fließgeschwindigkeit (Gleichungen (5) und (6)), d. h. vom Geschwindigkeitsgefälle, also von der oberen Grenze des Integrals (3) abhängig. In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[14]) haben wir gezeigt, daß die Kon-

[13]) Über die Temperaturfunktion von n u. K vgl.: W. Scheele, Fußnote [10]).

[14]) W. Scheele, I. Friedrich u. N. Ellerbroek, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949).

stante K_W in (9) eine lineare Funktion des Logarithmus der oberen Grenze des Integrals (3) ist, sodaß also eine exponentielle Abhängigkeit besteht. Je höher die Werte für v sind, die man bei der Berechnung der Verformungsleistung nach (5) zugrunde legt, umso kleiner wird die Aktivierungsenergie. Da nun speziell bei sehr kleinen v-Werten außerordentlich hohe Werte für die Aktivierungsenergie gefunden werden, ist die Ermittlung von K_W durch Extrapolation nach kleinen Fließgeschwindigkeiten nur mit größter Kritik durchzuführen, zumal ja über den Verlauf der Fließkurven im Bereich sehr kleiner Fließgeschwindigkeiten (vergl. Abschnitt III) vorerst nichts gesagt werden kann. Das Gleiche gilt für die rechnerische Extrapolation zu hohen v-Werten als obere Grenze des Integrals (3), wo die Aktivierungsenergien immer kleiner werden*). Wesentlich ist indessen, daß sie im Bereich der experimentellen Fließgeschwindigkeiten von plausibler Größenordnung sind.

V.

In der Rheologie nicht-Newtonscher Systeme ist die Aktivierungsenergie der Verformung von mindestens der nämlichen Bedeutung wie der Exponent n (vergl. Abschnitt III). Es hat sich ergeben, daß Vorgänge in Polymerisaten, die mit einer Änderung der Art der intermolekularen Zusammenhaltsmechanismen verbunden sind, auch von Einfluß auf die Aktivierungsenergie der Verformung sind, sodaß diese ein wichtiges Kriterium bei der Erforschung stofflicher Zusammenhänge in der Chemie der Hochpolymeren darstellt. Es konnte gezeigt werden:

1. Die Aktivierungsenergie der Verformung nimmt innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit dem Polymerisationsgrad ab (vgl. die Abb. 6). Am Beispiel polymerhomologer Vinylazetate ließ sich nachweisen (Abb. 7), daß der Logarithmus der Grundviskosität $[\eta]$ eine lineare fallende Funktion des Logarithmus der Konstanten K_W in (9) ist, so daß man von einer rheologischen Gesetzmäßigkeit für Fadenmoleküle im lösungsmittelfreien Zustand sprechen kann. Sie kann folgendermaßen formuliert werden:

Die Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie der Verformung und der Grundviskosität ist also derjenigen zwischen Polymerisationsgrad und Grundviskosität[15])

$$[\eta] = K_m \cdot \bar{P}^{\alpha} \qquad (11)$$

analog. Die Konstante β in (10) dürfte eine ähnliche Bedeutung haben wie der Exponent α in (11), von dem man der Ansicht ist, daß er vom Knäuelungsgrad der Fadenmoleküle abhängt.

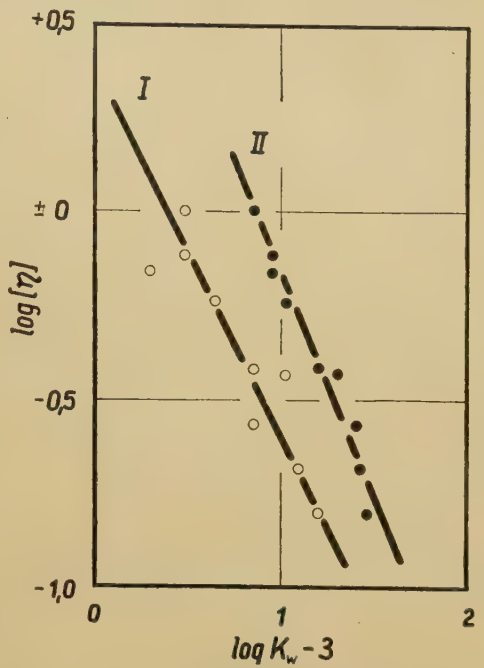


Abb. 7 Grundviskosität gegen Kw

$$[\eta]_g = a \cdot K_W^{\beta} \qquad (10)$$

2. Die Aktivierungsenergie der Verformung ist vergleichsweise umso größer, je stärker die intermolekularen Kräfte der Fadenmoleküle sind. In Übereinstimmung hiermit verlaufen z. B. die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung bei Polyisobutylenen mit nur geringem Neigungswinkel gegen die Abszisse (kleine intermolekulare Kräfte).

3. Bei Polystyrol verläuft die Temperaturfunktion der Verformungsleistung besonders steil. Das muß auf sterische Behinderung der Beweglichkeit der Kettenmoleküle durch die starren Benzolringe zurückgeführt werden.

4. Auch die Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln kann durch rheologische Messungen studiert werden. Darüber wird in dieser Zeitschrift demnächst ausführlicher berichtet werden.

Die Untersuchungen wurden in der jüngsten Zeit mit Unterstützung durch die Arbeitsgemeinschaft der deutschen Kautschukindustrie (A. d. K.) durchgeführt. Ihr sei verbindlichst gedankt!

*) Man kann diese Verhältnisse aber auch noch anders deuten. Darüber wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.

[15]) R. H. Ewart, in: „Advances in Colloid-Science", Bd. II (New York 1946); H. A. Stuart, Makromolekulare Chemie 3, 190 (1949).

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zur Kaltverstreckung hochmolekularer Stoffe

Von F. H. Müller

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1949)

Einleitung und Problem

Die Eigenschaft der Kaltverstreckbarkeit einer hochpolymeren Substanz besteht bekanntlich darin, daß Bänder oder Fäden durch mechanischen Zug sich um einen definierten Betrag irreversibel verstrecken lassen, wobei während der Verstreckung neben einem noch unveränderten Teil ein schon verstreckter Teil des Bandes oder der Faser existiert. Beide Teile grenzen mit einer Fließzone aneinander, die während der Verstreckung schließlich über die ganze Länge hinwegläuft.

Das Problem war, das Auftreten oder Nichtauftreten gerade dieser Eigenschaft aus dem molekularen Aufbau der Substanz heraus zu erklären. Es hat sich gezeigt, daß sich hierbei charakteristische weitere Folgerungen allgemeinerer Art ergeben.

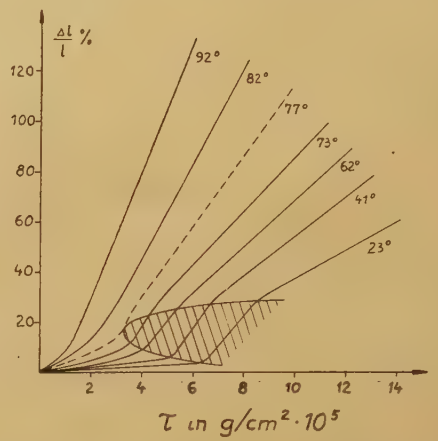


Abb. 1
Dehnungs-Spannungs-Diagramme von Pe-Ce-Fasern bei verschiedener Temperatur. Eingezeichnet als schraffierter Bereich, der Bereich, in dem allein Kaltverstreckung stattfinden kann, (Koexistenzbereich zweier „Phasen")

Experimentelle Grundlage

Neben den Polyamiden (z. B.: Nylon), die die Eigenschaft ‹Kaltverstreckbarkeit› wohl am deutlichsten zeigen, besitzt auch das Polyvinylchlorid diese Eigenschaft in gewissem Maße. Verstreckungsversuche an Bändern bei verschiedenen Temperaturen ergeben:

1. daß der verstreckte Bereich eine hohe Orientierung, der unverstreckte fast keine zeigt und
2. daß sich die Orientierungsdifferenz mit steigender Temperatur immer weiter vermindert, derart, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr die zweiphasige Verstreckung stattfindet, sondern sich die Bänder gleichmäßig über die ganze Länge dehnen.

Spannungsdehnungsdiagramme an Polyvinylchloridfasern (Pe-Ce-Fasern) ergaben, vor allem bei tieferen Temperaturen, zwei typische Knicke, deren Verbindung einen Bereich in der $\tau - \frac{\Delta l}{l}$-Fläche abgrenzt (in Abb. 1 schraffiert), innerhalb derer, und nur innerhalb derer, die Kaltverstreckung stattfindet.

Übertragene van der Waalssche Gleichung

Die eben genannten experimentellen Feststellungen legten den Gedanken nahe, eine Analogie zum Übergang flüssig-gasförmig zu versuchen[1]). Ebenso wie die flüssige Phase im Vergleich zur gasförmigen eine wesentlich kleinere Entropie besitzt (im üblichen Sprachgebrauch auch eine kleinere Enthalpie), ist es offensichtlich, daß auch der hochorientierte Teil infolge seiner größeren Ordnung die kleinere Entropie hat. Ist man zunächst einmal heuristisch zu der Annahme bereit, die beiden verschiedenen Verstreckungszustände als verschiedene Phasenzustände zu betrachten, so folgt aus Abb. 1, daß, genau wie beim van der Waalsschen Gas, beide Phasen nur in einem bestimmten Gebiet, gegeben im Spannungsdehnungsdiagramm, miteinander koexistieren können. Wie schon früher abgeleitet, liegt dann die Übertragung der van der Waalsschen Gaskor-

[1]) F. H. Müller, Kolloid-Z. 114, 59 (1949).

rekturen auf die Dehnungsspannungsgleichung nahe[2]).

$$\tau = C \cdot \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{1 - b\frac{\Delta l}{l}} - a\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 \qquad 1)$$

Die Größen a und b, die in der Gasgleichung der Wechselwirkungs- und der Volumenkorrektur entsprechen, haben hier natürlich andere Bedeutung, b hängt mit der maximal möglichen Streckung einer Kette von einer gewissen Segmentzahl zusammen. Die Größe a muß sich auf Kräfte zwischen den Molekülteilen entweder der gleichen Kette oder verschiedener Ketten beziehen. Auf den ersteren Fall kommen wir weiter unten im anderen Zusammenhang zurück. Bei dem letzteren Fall der Wechselwirkung zwischen Segmenten verschiedener Ketten wird es sich darum handeln, daß die betreffenden Segmente in eine parallele Lagerung (Kristallage) zueinander einzuschnappen bestrebt sind. Die Tendenz hierzu wird umso stärker sein, je geringer die Neigung zwischen den Segmentachsen ist. Ein Stück hochpolymerer Substanz wird aber bei einer Streckung um $\Delta l/l$ eine Verringerung des mittleren Winkels zwischen den Segmenten proportional $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2$ bedingen, da die Drehung in die Strekkungsrichtung hinein in allen Azimuthen erfolgt. Damit wird klar, daß diese Korrektur in $\Delta l/l$ quadratisch erfolgt. Da bei genügender Parallelisierung im allgemeinen die völlige Ausrichtung durch die gegenseitigen Anziehungskräfte unterstützt wird, bedeutet dieser Term außerdem eine Unterstützung der Streckung durch die Wechselwirkungsenergie, d. h., sie bewirkt selbständig eine Verlängerung bzw. eine Verminderung des zur weiteren Verlängerung notwendigen Zuges τ. Damit ist also auch das negative Vorzeichen dieser Korrektur erklärt und zwar auf derselben Basis wie beim van der Waalsschen Gas, bei dem die gegenseitige Anziehung der Gasmoleküle zu einer Verminderung des thermischen Druckes auf die Gefäßwände führt.

Über die Konstante C soll weiter unten noch einiges gesagt werden. Sie sollte im idealsten Falle $= R' \cdot T$ (T = absolute Temperatur) werden mit $R' = 7\frac{\varrho}{MZ}R$ (R = Gaskonstante, ϱ = Dichte, M = Molgewicht des Monomeren, Z = mittlere Kettenzahl zwischen den Vernetzungspunkten).

Berechnung der Konstanten

Wenn dieses ganze Bild, das an sich weitgehend allgemein gehalten ist und keine speziellen Annahmen über das Kraftfeld im einzelnen und über die übrige Struktur der Substanz enthält, einen Wert oder eine gewisse Bedeutung besitzt, dann müssen die aus den Experimenten errechenbaren Korrekturgrößen a und b und auch die Konstante R' „vernünftige" Werte annehmen.

Am einfachsten erfolgt die Berechnung der Konstanten aus dem Scheitelpunkt der parabelartigen Fläche, dem Punkt also, der dem kritischen Punkt analog ist. Die entsprechenden Gleichungen können aus der elementaren Behandlung des van der Waalsschen Gases unmittelbar übernommen werden:

$$b = \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_K; \quad a = 3\tau_K \cdot \frac{1}{\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_K^2}; \quad R' = \frac{8\tau_K}{3T_K\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_K}.$$

Für den in Abb. 1 dargestellten und bisher einzig in dieser Form einigermaßen quantitativ vorliegenden Fall des Polyvinylchlorids ergaben sich mit

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_K = 0{,}18 \quad \tau_K = 3{,}8 \cdot 10^5\ \mathrm{g/cm^2} \quad T_K = 350^\circ K$$

die folgenden Werte

$$b = 1{,}85 \quad a \text{ pro Segment} = 6 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{dyn}\ ^{3})$$
$$R' = 1{,}6 \cdot 10^7\ \mathrm{erg}.$$

Einem maximalen Verstreckungsverhältnis von 1/b entspricht etwa eine Maschengröße

---

[2]) Mit $\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{m}$ wird das Hookesche Gesetz $\tau \cdot m = \text{const.}$ entsprechend $p \cdot v = \text{const.}$ Einführung der van der Waals-Korrekturen b und a ergibt

$$\tau = \frac{C}{m - b} - \frac{a}{m^2},$$

woraus obige Gleichung durch Rückeinsetzung von m folgt.

[3]) Mit dem Molekulargewicht M = 62,5 des monomeren Restes von Polyvinylchlorid und der Dichte $\varrho = 1{,}38$ folgt, daß $n = 14 \cdot 10^{21}$ monomere Reste im ccm enthalten sind; also kommen pro cm² Fläche $(\sqrt[3]{n})^2 = 5{,}8 \cdot 10^{14}$ Reste. Damit läßt sich das a pro Segment berechnen, wenn man mangels besserer Möglichkeit das Segment näherungsweise gleich dem monomeren Rest setzt.

von ein bis zwei Gliedern[4]). Im vorliegenden Falle wird es sich naturgemäß nicht um valenzmäßige Vernetzungspunkte, sondern um zufällige Haftpunkte, Kristallisationskeime z.B. oder Verschlaufungsstellen, handeln, aber der gefundene Wert für b dürfte bei Berücksichtigung der gegenseitigen Verschlingung der Moleküle und der bei der Streckung stattfindenden Verkeilung und Verklemmung durchaus plausibel sein[4a]).

Über die Größe a läßt sich beispielsweise aus der Verdampfungswärme der entsprechenden monomeren Substanz eine Abschätzung treffen. Man ermittelt aus ihr die mittlere potentielle Energie zwischen den zwei Segmenten und nimmt ein entsprechendes Potenzgesetz für den Verlauf der potentiellen Energie mit dem Abstand an. Es folgt dann ein Wert für die gegenseitige Kraft:

$$a \sim 5 \cdot 10^{-5}\ \text{dyn}$$

(mit 80 cal/g als Verdampfungswärme)

Der Exponent geht in die Abschätzung nur als Zahlenfaktor ein, daher kann es bei dieser rohen Abschätzung nicht stören, ob dieser Exponent 3 (Dipol-Anziehung) oder 9 (Dispersionskräfte) ist. Für den vorliegenden Fall erhält man damit wieder ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Man kann auch versuchen, etwa gemäß nebenstehender Abb. 2 durch Anwendung des Coulombschen Gesetzes auf die lokalisiert gedachten Ladungen eine grobe Abschätzung zu gewinnen. Das in Abb. 2 gegebene Schema, das etwa dem Polyamid entspricht, würde für a einen Wert 0,3—0,8 10^{-3} dyn ergeben. (a ist im Falle der Polyamide sicher auch wesentlich höher, die Abschätzung aus der Verdampfungswärme ist für PeCe die sinngemäßere).

Abb. 2
Skizze zur Abschätzung der Anziehungskräfte zweier Kettenmolekülsegmente, ähnlich wie beim Polyamid zu erwarten

Die Konstante C, oder vielmehr die daraus berechnete Konstante R', liegt ebenfalls gut in der Größenordnung der Gaskonstanten $R = 8{,}3 \times 10^7$ erg[5]).

Damit besteht die zunächst fast verblüffende Tatsache, daß die aus dem Experiment am Polyvinylchlorid errechneten Werte für die Korrekturgrößen in ihrer Größenordnung fast exakt mit den aus anderen physikalischen Gründen zu erwartenden Werten übereinstimmen.

Grenzen der dargelegten Betrachtungsweise

Im Vergleich zum van der Waalsschen Gas erscheint die hier vorgebrachte Übertragung als eine sehr weitgehende Idealisierung der wahren Verhältnisse. L. Hermanne[6]) deutet bei der Diskussion der Dehnungsspannungsdiagramme von Zellulose an, daß offenbar in der van der Waalsschen Gleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

der erste Ausdruck einem Entropiedruck, der zweite einem Energiedruck, und zwar einem negativen, entspricht. Im Falle verstreckter makromolekularer Fadenmolekülpolymerisate wird die der Streckung entgegenwirkende Kraft ebenfalls z. Teil einem Entropiemechanismus, entsprechend der idealen Kautschukelastizität, zum anderen Teil aber einem Energiemechanismus, nach L. Hermanne, entsprechend einer Valenzabstandsstreckung bzw. Valenzwinkelverzerrung, korrespondieren.

Hermanne diskutiert auf dieser Basis den Verlauf der Dehnungsspannungsdia-

---

[4]) Folgt z.B. aus A. Eucken, Lehrbuch der Chem. Physik **II, 2,** S. 899 ff.

Es gilt:
$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{max} = \frac{\lambda Z \cdot \cos\frac{180^0 - \varphi}{2}}{\lambda \cdot \sqrt{Z} \cdot 4/\sqrt{3\pi}}$$

mit $\varphi = 109^0$: $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{max} = 0{,}43 \cdot \sqrt{Z}$

Die Korrektur b beim van der Waalsschen Gas ist allerdings das vierfache des tatsächlichen Eigenvolumens. Hier könnte Ähnliches gelten. Es sei betont, daß diese Umwertung der max. Verstreckung auf Maschenweite hier aber an sich nicht notwendig ist.

[4a]) Die Verstreckung um etwa 50% (entsprechend b = 2) liegt ja in der richtigen Größenordnung der Verstreckung bis zum Bruch (s. Abb. 1). Dies allein ist eine ausreichende Begründung für die richtige Größenordnung.

[5]) Noch weiter ins einzelne gehende Abschätzungen anzuschließen, hat hier keinen Wert. Diese Diskussion muß später in größerem Rahmen erfolgen.

[6]) L. Hermanne, Text. Res. J. **19,** 61 (1949).

gramme bei den künstlichen Zellulosefasern. Er erreicht damit eine sehr weitgehende Erklärung der speziellen Eigenarten und der Änderung der Diagramme bei Feuchtigkeitsaufnahme. Da er jedoch offensichtlich in dem Energieanteil nur die Valenzwinkel- und Valenzabstandsverzerrungen, nicht aber die zwischen den Segmenten verschiedener Ketten auftretenden Wechselwirkungen berücksichtigt, ist dies Bild nicht dem hier gegebenen analog. Insbesondere gibt es keine Erklärungen für das Auftreten der Erscheinung der Kaltverstreckung[6a]). Nach unserem Dafürhalten sollte vielmehr diese Auseinandertrennung in die Diskussion der Konstante C' verlegt werden, während der Korrektur $-a/\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2$ nur die Bedeutungen der gegenseitigen Wechselwirkung von Segmenten berücksichtigt.

Im idealkautschukelastischen Falle könnte die Konstante C gleich dem Kuhnschen Wert $\frac{3\,R\,T\,\varrho}{M\,Z}$ gesetzt werden. Dieser trifft jedoch nur zu, wenn die Brownsche Bewegung im Kleinen voll angeregt ist, der Vernetzungsgrad von Orientierung und Temperatur unabhängig ist und keine sehr großen relativen Verstreckungen vorliegen. Gerade diese Voraussetzungen sind sämtlich nicht erfüllt. Am ehesten kann man noch von einer „ausreichenden" Anregung der Mikro-Brownschen Bewegung sprechen, nämlich dann, wenn die Streckung extrem langsam erfolgt. Dies ist auch die wesentliche Ursache dazu, daß die Spannungs-Dehnungskurven auch im Kaltverstreckungsbereich nicht parallel zur Ordinatenachse, sondern unter einem gewissen Winkel verlaufen. Dieser Winkel wird umso kleiner sein, je langsamer die Verformung stattfindet. Er wird kaum null werden, da die Platzwechsel der Segmente und damit die Erhöhung der Kettenorientierung stets eine endliche Spannung bedingen und mit steigendem verstreckten Anteil zur Erreichung dieser Spannung eine steigende elastische Dehnung (proportional zur Länge des schon verstreckten Anteils) notwendig ist. Der Vorgang hat hier einen grundsätzlichen Unterschied gegenüber dem Vorgang beim van der Waalsschen Gas. Er besitzt stets einen irreversiblen Anteil. Aus diesem Grunde lassen sich kaltverstreckte Zustände nicht von beiden Seiten her erreichen, sondern nur bei der Dehnung. Wohl kann man durch Aufheizen über die kritische Temperatur die Orientierung fast völlig, aber nicht exakt, rückgängig machen, und dann durch Strekken bei der ersten Temperatur den alten Zustand nahezu wieder erreichen. Nicht aber geht dies durch Entspannung um einen bestimmten Betrag und genügend langes Warten.

Damit ist also zu erwarten, daß die Konstante C selbst sich nochmals in einen Entropieteil und Energieteil zerlegt, wobei dann dieser Energieteil den Valenzverzerrungen zuzuschreiben wäre und der Entropieteil nur so zu verstehen ist, daß er selbst bei einer unendlich langsamen Verstreckung noch einem kleinen Teil irreversibler Vorgänge, z. B. das Abgleiten von Haftstellen mit umfaßt[7]).

Nach dem Vorangehenden ist es klar, daß hier im Gegensatz zur van der Waalsschen Gleichung eine weitergehende Aproximation, wie etwa die in der allgemeinen Gasgleichung mit Virialkoeffizienten, völlig unangebracht ist. Man sollte vielmehr zufrieden sein, daß diese Analogie überhaupt in einem solchen erheblichen Ausmaß möglich wird.

Über die Verwendung des Phasenbegriffes im vorliegenden Fall[8])

Es ist interessant, inwieweit weitere Möglichkeiten bestehen, die Berechtigung der Anwendung des Phasenbegriffes auf den schon verstreckten und noch nicht verstreckten Teil einer solchen Probe zu begründen. Hierzu könnte man so vorgehen, daß man mit den aus dem kritischen Punkt errechneten Werten a, b und R' theoretische Isothermen ableitet, die also Kurven dritten Grades darstellen. Durch Anwendung des Maxwell-Kriteriums der Flächengleichheit

[6a]) Um die Erscheinung der Kaltverstreckbarkeit deuten zu können, muß man eine Gleichung dritten Grades haben, zumindestens aber ein Glied, das einer negativen Spannung entspricht.

Unser 2. Glied ist viel ausgeprägter dem der Gasgleichung (Binnendruck!) analog, als die einer potentiellen Energie entsprechende Größe aus der Valenzwinkelverzerrung bei Hermanne. Die Valenzwinkelverzerrung wollen wir lieber in das 1. Glied, in die Konstante R' hineingenommen sehen. Uns scheint, daß die Anbringung der „Volum"-Korrektur b allein zur Erklärung des Dehnungs-Spannungs-Diagramms z. B. bei Zellulose hinreicht, während die Erklärung der Kaltverstrekkung nur bei Hinzunahme der Kraftkorrektur a (Kristallisationstendenz) gelingt.

[7]) Vgl. hierzu Anm. 6a. Man kommt aber ohne die Beachtung der Zeiteffekte nicht aus.

[8]) Die in diesem Abschnitt angedeuteten Gedankengänge sind Ergebnis von Diskussionen mit Herrn Dr. R. Haase, Marburg/L. Es soll später von uns auf diese Dinge nochmals gemeinsam zurückgekommen werden.

werden sich Koexistenzspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln lassen und man kann aus der Temperaturabhängigkeit dieser Koexistenzspannungen eine Art Clausius-Clapeyronsche Gleichung bilden, in die die Enthalpiedifferenz der beiden Phasen eingeht[9]). Wenn es nun gelänge, diese Enthalpiedifferenz auch auf völlig unabhängigem Wege, z. B. aus der Differenz der Verbrennungswärmen der beiden „Phasen", falls dies empfindlich genug gemessen werden könnte, zu bestimmen, so würde bei Identität der beiden Werte die absolut strenge Berechtigung der Anwendung des Phasenbegriffes folgen, die von einer weitgehend ungeordneten und einer weitgehend orientierten Phase[10]).

Schlußbemerkung

Die Kaltverstreckung läßt sich also nur durch eine gleichzeitige Berücksichtigung von maximaler möglicher Dehnung und Kristallisationstendenz verstehen. Es folgt daraus, daß eine Kaltverstreckbarkeit nur dann auftritt, wenn diese Konstanten in der geeigneten Größenordnung liegen[11]).

Das bedeutet im allgemeinen, daß Kaltverstreckbarkeit erstens nur zu erwarten ist bei hoher, doch nicht zu hoher Kristallisationstendenz und zweitens bei genügend großer scheinbarer Maschenweite (genügend große Werte b), drittens aber bei einigermaßen großem Entropiemechanismus (genügend großer Wert von R'). Stoffe wie Polystyrol sind nicht kaltverstreckbar, weil ihre Kristallisationstendenz zu gering ist. Stoffe wie Zellulose sind nicht kaltverstreckbar, weil infolge des relativ großen Anteils an kristallinen Bereichen die amorphen Teile keine genügend großen Maschenweiten, auch nicht gemeinsam mit den Kristalliten mehr zu bilden vermögen, selbst bei Quellung im Wasser. Gerade in den interessantesten Fällen werden weitere Versuche noch notwendig sein. Beim Polyamid wird zweifellos das paraffinische Zwischenstück zwischen den polaren Gruppen hinsichtlich der Möglichkeit Mikro-Brownscher Bewegungen eine wesentliche Rolle spielen. Insofern wird also der Ausdeutung der Vorgänge durch Broser, Goldstein und Krüger[12]) im Zusammenhang mit ihren Definitionen über mesomere Strukturen gültig bleiben, wenngleich dieses Bild nicht quantitativ durchgeführt werden konnte und vielleicht die Verhältnisse auch nicht so allgemein erfaßt wie das hier gegebene[13]).

Insgesamt ist jedoch zu sagen, daß die wesentlich verwickelteren Verhältnisse bei Hochmolekularen, insbesondere bedingt durch das Vorliegen des kondensierten Zustandes und die verwickelten strukturellen Verhältnisse, stets nur grobe Analogien zu niedermolekularem Geschehen erlauben. Ich glaube jedoch, daß man in Anbetracht einer Klärung des hoch-

[9]) Eine solche Formulierung mit einer Clausius-Clapeyronschen Gleichung wurde schon an früherer Stelle, seinerzeit allerdings ohne eine doch immerhin einigermaßen weitgehende Rechtfertigung wie hier, auf die Streckung von Polystyrol angewendet (F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 180, 1941). Es zeigte sich — und aus diesem Grunde wurde diese Formulierung damals auch erwähnt — daß sich die Größenordnung der Umwandlungswärme von gestrecktem in ungestrecktes Polystyrol und die damit verbundene ungefähre Schärfe der Umwandlung (Transformationsintervall) richtig abschätzen läßt.

[10]) Man kann für Polyvinylchlorid aus Abb. 1 die Größe der Enthalpiedifferenz, d. h. die zu erwartenden Umwandlungswärmen vom gestreckten in den ungestreckten Zustand für Polyvinylchlorid abschätzen und wird sie daraufhin in der Größenordnung von 1 cal/g erwarten. Solche Wärmen müßten sich also durchaus als Unterschiede der Wärmeaufnahme bei gestreckten und ungestreckten PC-Bändern bei Erwärmung über das Transformationsintervall hinweg meßtechnisch erfassen lassen (Buckel in der Funktion Cp(T). Versuche sind geplant).

[11]) Bei Umschreibung von Gleichung (1) in die Form

$$\tau\left(1 - b\frac{\Delta l}{l}\right) = C\frac{\Delta l}{l} - a\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + a \cdot b\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^3$$

erkennt man leicht die Wirkung der einzelnen Größen C, a, b. Die Diskussion führt dann zwangsläufig zu allgemeinerer Betrachtung über eine mögliche kinetische Zustandsgleichung bei Hochpolymeren, wie demnächst näher ausgeführt wird. Vgl. hierzu auch [6a]) und [6]).

[12]) W. Broser, K. Goldstein u. H.-S. Krüger, Kolloid-Z. **105**, 131 (1943); **106**, 187 (1944).

[13]) Es sei nochmals hervorgehoben, daß in dem gegebenen Bild — dies auch im Gegensatz zu allen mir bisher bekannten — zunächst keinerlei spezielle Mechanismen angenommen wurden. Nur die drei Annahmen existieren (dargestellt durch die drei Konstanten a, b, C) nämlich 1. daß eine Wechselwirkung (Kristallisationstendenz) zwischen den Segmenten verschiedenen Ketten, 2. eine maximale Streckgrenze, deren Überschreitung also wesentlich irreversible Veränderungen (Vorläufer eines Bruches) bedingt, existieren, und daß 3. die Konstante C (= dem E-Modul für langsame Verformung), multipliziert mit $\frac{\Delta l}{l}$ im richtigen $\tau - \frac{\Delta l}{l}$ Bereich noch unterhalb der Zerreißfestigkeit der Substanz liegt. (Die Erfüllung der letzten Bedingung kann zuweilen durch sehr langsame Verformung erreicht werden, wie es für Polyvinylchlorid der Fall war.)

Diese Allgemeinheit erachten wir für einen wesentlichen Vorteil der dargelegten Betrachtungsweise.

molekularen Verhaltens jede Möglichkeit aufgreifen sollte, die die quantitative Formulierung gestattet, selbst wenn sie mit gewissen Vorbehalten behaftet ist.

Zusammenfassung:

Die Anbringung von Korrekturen, die zu den van der Waalsschen beim Gas analog sind, bei der Dehnungs-Spannungs-Beziehung führt zu einer Erklärungsmöglichkeit für die Eigenschaft der Kaltverstreckbarkeit. Die aus experimentellen Daten bei Polyvinylchlorid errechneten Werte für die Korrekturgrößen liegen genau in der erwarteten Größenordnung. Der schon verstreckte und der noch nicht verstreckte Anteil einer Faser können bei gegebener Spannung als zwei koexistierende Phasen im thermodynamischen Sinne aufgefaßt werden, wenn man gewisse Korrektureffekte zu vernachlässigen bereit ist.

Kaltverstreckbarkeit kann nur bei Substanzen von genügend hoher Kristallisationstendenz einerseits, von genügender Entropiedehnung (Maschenweite und Mikro-Brown'sche Beweglichkeit) andererseits erwartet werden.

Diskussionsbemerkungen:

Meskat (Dormagen). Mir scheint bemerkenswert — insbesondere hinsichtlich der Frage von Herrn Schulz nach dem molekularen Mechanismus, der den Überlegungen zugrunde liegt — daß gerade die hier angestellten Betrachtungen so allgemein formuliert sind, daß sie nicht an irgendeine spezielle Modellvorstellung gekettet sind.

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Tübingen

Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen

Von H. Bennhold

Mit 3 Abbildungen

Über die Funktion der Plasmaeiweißkörper bestanden in den letzten Jahren die verschiedensten Hypothesen. Eine extreme Vorstellung entwickelten Herzfeld und Klinger; sie stellten sich vor, daß die Plasmaeiweißkörper weiter nichts seien als gewissermaßen ein Schlackenstrom, welchen die aus dem Zellhaushalt abgestoßenen Eiweißkörper bildeten. Von grobdispersen Stufen (Globulinen) würden sie in immer dispersere Formen umgewandelt und schließlich als echt gelöste Abbaustufen ausgeschieden. Gegen diese Auffassung sprachen von vornherein die Plasmapherese-Versuche, welche zuerst von Morawitz und später in großem Stile von Whipple und seiner Schule angestellt wurden. Aus ihnen ging hervor, daß der tierische Organismus einen sehr hohen Eiweißspiegel nötig hat, um existieren zu können. Senkt man beim Hund den Bluteiweißspiegel künstlich, indem man große Aderlasse macht und die abzentrifugierten Erythrozyten in Kochsalzlösung aufgeschwemmt reinfundiert, dann treten beim Hund zuerst Ödeme auf, bei weiterer Verminderung des Eiweißgehaltes gehen die Tiere plötzlich zu Grunde. Der Engländer Starling hat dann die Bedeutung des Bluteiweißes, insbesondere der Albumine für den Wassertransport erkannt. Die Bluteiweißkörper binden Wasser und halten es so — entgegen dem hydrostatischen Druck (Blutdruck) — in der Blutbahn zurück; ohne Bluteiweiß würde der Blutdruck das Wasser hemmungslos in das Gewebe hineinpressen, und sehr bald würde das Herz leer pumpen. Die Plasmaeiweißkörper, insbesondere die Albumine, haben also dem Wasser gegenüber eine wichtige Funktion, die man als „Abstromregler" oder als „Vehikel" charakterisieren könnte.

Aber mit dieser wichtigen Funktion im Wasserhaushalt ist das Zirkulieren so großer Eiweißmengen im Blut nicht genügend erklärt, zumal die Globuline und noch ausgesprochener das Fibrinogen eine sehr viel geringere Bedeutung für den Wassertransport besitzen als die Albumine. Im Körper eines Menschen zirkulieren etwa 125 bis 200 g Plasmaeiweiß. Danach stünde es im Eiweißgehalt zwischen dem der Leber und dem der Niere. Nach den Untersuchungen der Havard-Gruppe Cohn, Edsall u. Mitarbeiter hat das Serumalbumin

mit seinem Molekulargewicht von 69000 eine länglich ovale Form, das α-Globulin mit seinem Molekulargewicht von 156000 eine langgestreckte, an den Enden spitz zulaufende Form und das Fibrinogen mit seinem Molekulargewicht von 500000 bis 700000, eine noch viel langgestrecktere Form von etwa 1000 Angström-Einheiten. Wenn man diese Formen der Eiweißteilchen berücksichtigt, dann ergibt sich auf 5 Liter Blut berechnet nach Gerhard Schramm eine Gesamtoberfläche von 870000 m^2. Demgegenüber ist die Gesamtgrenzfläche der roten Blutkörperchen eines Menschen nur auf 3200 m^2 anzusetzen. Diese zirkulierenden Grenzflächen treten nun zu ungeheuer großen Grenzflächen der Kapillaren in Beziehung; das wird einem besonders klar, wenn man bedenkt, daß nach Krogh die Kapillaren der Muskulatur eines Menschen eine Gesamtlänge von 100000 km besitzen (d. h. $2\frac{1}{2}$mal Erdumfang). Diese so ausgesprochene Oberflächenentwicklung wird man bei allen Erwägungen über die Funktion der Plasmaeiweißkörper sehr eingehend berücksichtigen müssen.

Demgegenüber wird von zahlreichen anderen Seiten die Funktion der Plasmaeiweißkörper als Nährstoff und Aufbau für die Zelle in den Vordergrund gerückt. Durch die ausgezeichneten Versuche von Whipple und seiner Schule ist erwiesen worden, daß das Zelleiweiß und das Plasmaeiweiß tatsächlich in einem dynamischen Gleichgewichtszustand zu einander stehen. Bei Eiweißmangel der Zelle wird das Plasmaeiweiß für den Zellstoffwechsel herangezogen; umgekehrt können aus den Zellen des Organismus nach erheblichen Bluteiweißverlusten sehr schnell große Eiweißmengen zur Verfügung gestellt werden. Es ist nur sehr die Frage, ob es sich hier um eine Regelfunktion oder um eine Notfallsfunktion der Plasmaeiweißkörper handelt. Auch das Muskeleiweiß wird bei starkem Eiweißmangel eingeschmolzen und für den Gesamtorganismus verwertet; trotzdem würde niemand an der spezifischen Funktion des Muskeleiweiß für die Muskelkontraktion zweifeln.

In den dreißiger Jahren konnte gezeigt werden, daß Plasmaeiweiß eine sehr ausgeprägte Fähigkeit besitzt, Farbstoffe zu binden; überschichtet man z. B. eine 5proz. Gelatinegallerte, mit Serum, dem ein hochdisperser Farbstoff zugesetzt ist (z. B. Naphtholgelb von 0,05%), dann dringt dieser Farbstoff in 4 Tagen nur etwa 8 mm in die Gelatinegallerte ein, während er aus Ringerlösung etwa 36 mm in die Gelatinegallerte eindiffundiert. Die Schichtanalysen der Gelatinegallerte zeigten, daß im Bereich der Farbstoffdiffusion die Serumeiweißreaktionen (Cystin und Tryptophanprobe) positiv waren. Naphtholgelb markierte also den Weg der in die Gelatine eindringenden Serumeiweißkörper. Sehr merkwürdig war, daß grobdisperse Eiweißkörper (z. B. Kongorot), welche in wäßriger Lösung überhaupt nicht in die Gelatine eindringen können, falls man sie in gleicher Konzentration dem Serum zusetzt, ohne Schwierigkeiten einzudringen vermögen und ebenfalls den Weg der Serumeiweißkörper in die Gelatine markieren („embatischer Effekt"). Die Eiweißkörper peptisieren den Farbstoff offenbar und beladen sich mit den hochdispers gemachten Farbstoffteilchen. So uniformiert das Serumeiweiß das Diffusionsvermögen ganz verschieden disperser Farbstoffteilchen; ein Vorgang, der durch Ausschaltung einer störenden physiko-chemischen Grundeigenschaft bei den in den Organismus eingedrungenen Stoffen biologisch sehr bedeutungsvoll sein könnte. In den weiteren Arbeiten wurde von der Diffusion in Gelatinegallerte abgesehen, um bessere analytische Vorbedingungen zu haben, und es wurde als Nachweismethode für Bindung an Plasmaeiweißkörper erstmalig die Elektrophorese (damals Kataphorese genannt) hinzugezogen, und zwar zunächst mit dem primitiven Apparat von Pauli-Landsteiner (demonstriert auf dem Wiesbadener Internistenkongreß im Mai 1930). Damit ließ sich z. B. zeigen, daß Eosin am Eiweiß haftet und im Überschuß zugesetzt der ebenfalls anodisch wandernden Eiweißzone voranwandert. Durch die grundlegenden Untersuchungen von Theorell wurde dann gezeigt, daß die Albumine schneller wandern als die Globuline, so daß man mit der Elektrophorese nicht nur die Bindung an Plasmaeiweiß allgemein, sondern auch die Bindung an ganz bestimmte Eiweißkörper (Albumine, Globuline + Fibrinogen, und später α-, β-, γ-Globuline) demonstrieren konnte. In ausgedehnten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß zahlreiche, im Körper heimische oder als Medikament gegebene Stoffe Bindungen mit Plasmaeiweißkörpern eingehen. So haftet z. B. das Bilirubin in der Hauptsache an den Albuminen, später ließ sich zeigen, daß es bei sehr hohem Gehalt auch an die β-Globuline geht. Harnsäure haftet am Albumin, bedarf aber stets eines Gegengewichts freier Harnsäure. Cholesterin haftet an den Globu-

linen. Die als Medikamente verabfolgten Natrium salicylicum, Atebrin, Neosalvarsan haften an den Albuminen, Evipan in Spuren auch an den Globulinen. Bei intravenöser Applikation von Medikamenten kann dieser Umstand von praktischer Bedeutung sein: Eine zu schnell applizierte Menge von Evipan könnte z. B. während des ersten Zirkulationsgangs im großen Kreislauf mit zu wenig Albumin in Berührung gekommen sein, um quantitativ gebunden zu werden. Dann würde freies Evipan auf das Zentralnervensystem einwirken, also ein physikochemisch wesentlich anderer Körper als das in Eiweißbindung angebotene Evipan. Von den Vitaminen haftet das Laktoflavin an den Globulinen, das Vitamin C an den Albuminen. Bei dem Vitamin B_1 konnte keinerlei Bindung an Plasmaeiweiß festgestellt werden. Nikotinsäureamid haftet hauptsächlich an den Globulinen, etwas jedoch auch an den Albuminen, Citrin an den Albuminen (Schubert u. Mitarb.). Die Sulfonamide haften sämtlich an den Albuminen (Bennhold, Kimmig u. Weselmann), Paraaminobenzoesäure ebenfalls. Die sauren Farbstoffe haften ebenfalls stets in erster Linie an den Albuminen, nur bei ganz hohen Konzentrationen kann man z. B. beim Kongorot auch Bindung an die α- und β-Globuline erzwingen (vgl. Abb. 1).

Einen ganz neuen Impuls bekam die Bluteiweißforschung durch die grundlegenden Untersuchungen von Tiselius, der die Elektrophorese mit Hilfe optischer Registriermethoden bis in alle Einzelheiten technisch durcharbeitete. Die von Philpot angewandte Registriermethode mit der Zylinderlinse gestattet es, auf rein optischem Wege die Zusammensetzung eines verdünnten Serums aus Albumin, α-, β-, γ-Globulin sowie Fibrinogen als Schattenkurve aufzuzeichnen. Setzt man zu einem solchen Serum Farbstoffe oder gefärbte Substanzen zu, dann kann man aus der Farbgrenze über der Schattenbande die Beziehungen des Farbstoffes zu den einzelnen Eiweißfaktoren genau ablesen. Mit dieser Methode ließ sich zeigen, daß z. B. Kongorot in schwacher Konzentration zunächst nur von den Albuminen gebunden wird; erhöhe ich die Konzentrationen, dann geht der Farbstoff zunächst an das α-Globulin und schließlich auch an das β-Globulin. Unter keinen Umständen geht der Farbstoff auch an das γ-Globulin; selbst bei dem Serum eines γ-Myeloms, d. h. eines Kranken, bei dem die γ-Globuline extrem vermehrt sind, findet sich keinerlei Kongorotwanderung zusammen mit dem Globulingradienten. Schubert fand in meinem Laboratorium, daß der basische Farbstoff Astraviolett an den Globulinen zu haften schien und zwar wie Ott mit dem Tiselius-Apparat nachwies speziell an den γ-Globulinen. Noch günstiger verhielt sich in der Anfärbung der γ-Globuphloxin das Astraphloxin (Ott).

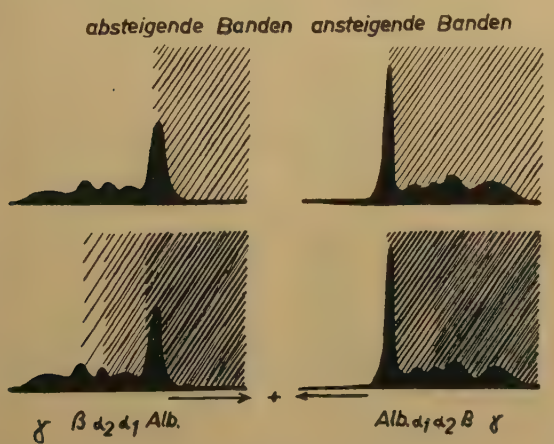


Abb. 1
Kongorotzusatz zu Normalserum. Mol. Kongorot: Mol Alb. oben 1:10, unten 10:1 in Michaelispuffer p_H 8, 7, $\mu = 0{,}11$*)

*) halbschematische Nachzeichnung nach Agfacolor-Farbfilmaufnahmen.

Nachdem so mit den verschiedensten Methoden das sehr ausgeprägte Bindungsvermögen der Plasmaeiweißkörper für Farbstoffe bewiesen war, entstand die Frage, ob diese Bindung eine Rolle spiele beim Zustandekommen des Transports in verschiedene Organe hinein. Werden Farbstoffe, welche durch die Niere ausgeschieden werden, an andere Eiweißkörper gebunden als Farbstoffe, welche durch die Leber via Galle ausgeschieden werden? Oder falls sich ein solcher Vehikelunterschied nicht aufdecken läßt: Läßt sich nachweisen, daß die lebergängigen Stoffe eine andersartige Bindung an Albumin zeigen als nierengängige Stoffe? Als nierengängige Stoffe wurden untersucht: Phenolrot, Indigokarmin, Uroselektan B und Perabrodil; als lebergängige Stoffe Bromsulphalein, Azorubin, Jodtetragnost, Biliselektan. Dabei ließ sich zeigen, daß die lebergängigen Stoffe stets intensive Bindung an die Albumine aufweisen; in den in vivo anwendbaren Konzentrationen haften die Stoffe quantitativ an den Albuminen; sowohl an der Anode als an der Kathode gehen die Farbstoffgradien-

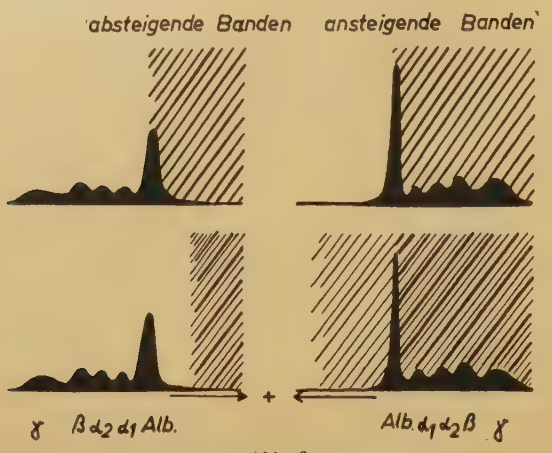


Abb. 2
Zusatz von Bromphenolblau (lebergängiger Farbstoff) oben und von Phenolrot (nierengängiger Farbstoff) unten zu Normalserum*)

ten genau zusammen mit den Albumingradienten (Abb. 2). Es besteht also bei den lebergängigen Stoffen, soweit es der Farbnachweis anzeigt, eine Bindung an Albumine, welche unabhängig ist von einem freien Anteil dieser Stoffe im Plasma. Anders bei den nierengängigen Stoffen: hier findet sich ebenfalls eine Bindung an die Albumine, aber diese Bindung ist offensichtlich abhängig von einem Gleichgewichtszustand zwischen einem freien Anteil dieses Stoffes im Plasma und dem gebundenen Anteil am Albumin. Das führt dazu, daß bei längerer Elektrophorese an der Anode stets eine deutliche Zone frei voranwandernden Stoffes (Indigokarmin, Phenolrot, Uroselektan B) sich befindet und an der Kathode durch Wegwandern der freien Anteile die zuletzt wandernden Albuminteilchen allmählich farbstoffrei werden, so daß die kathodische Albuminzacke völlig frei wird von nierengängigen Stoffen. Besonders deutlich wird die verschiedenartige Bindungsform nierengängiger und lebergängiger Farbstoffe dann, wenn man einem Serum z. B. gleichzeitig das lebergängige Bromphenolblau und das nierengängige Phenolrot zusetzt: Von dem Phenolrot wandert freier Farbstoff anodisch voran. Die anodische Albumingrenze ist scharf markiert durch das Bromphenolblau (und Phenolrotstufe). An der kathodischen Albumingrenze findet sich allein Bromphenolblau, während Phenolrot erst anodisch davon in seinen letzten Ausläufern sichtbar wird. Bei Uroselektan B und Biliselektan ist die Wichtigkeit der Eiweißbindung für den Ausscheidungsmechanismus besonders deutlich; die beiden Stoffe sind an sich echte gelöste jodhaltige Substanzen mit guter Diffusions- und Dialysefähigkeit; beide haben sogar fast genau das gleiche Molekulargewicht; Biliselektan 494, Uroselektan B 493. Trotzdem werden sie ziemlich quantitativ in ganz verschiedenen Organen ausgeschieden.

Wie sehr der Vehikelmechanismus für die Ausscheidung von Farbstoffen von Bedeutung sein kann, zeigte mein Mitarbeiter Schubert in seinen Farbstoff-Collidon-Versuchen. Im Jahre 1943 hatten Bennhold u. Schubert gezeigt, daß Collidon (ein Polyvinylpyrrolidon), was Farbstoffbindungen anbelangt, sich ganz ähnlich wie Plasmaeiweiß verhält. Es bindet hochdisperse saure Farbstoffe und zeigt auch grobdispersen Farbstoffen gegenüber einen ähnlichen Peptisierungs- und Bindungseffekt, wie wir es beim Serumeiweiß als embatischen Effekt früher beschrieben haben. Schubert konnte nun in zahlreichen Tierversuchen zeigen, daß z. B. das Diaminrot, welches beim Kaninchen fast ausschließlich durch die Galle ausgeschieden wird, bei nachträglicher Zufuhr größerer Mengen von Collidon (dem Kolloid des Plasmaersatzstoffes Periston von IG.-Farben) mit diesem in die Niere abgelenkt wird und dort zur Ausscheidung kommt. Die Ablenkung der Farbstoffausscheidung von der Leber auf die Niere ist so ausgesprochen, daß man nach Collidonzufuhr im Tierversuch Schwund des roten Farbstoffes aus der Galle und massenhaftes Auftreten dieses Farbstoffes im sonst farbstoffrei gewesenen Urin beob-

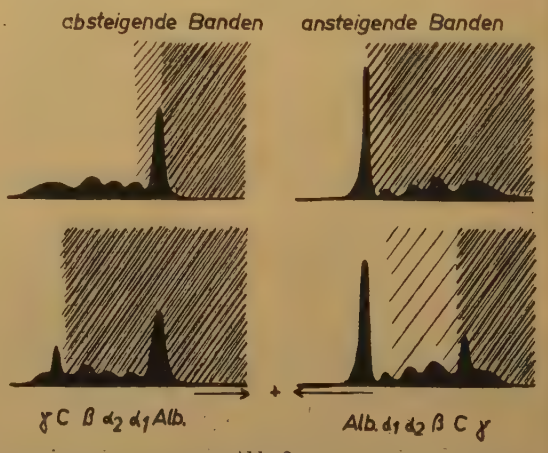


Abb. 3
Intravenös injiziertes Diaminreinblau FF haftet vorwiegend am Albumin (oben). Infundiertes Collidon (C) befreit das Albumin und einen Teil des Globulins vom Farbstoff, den es an sich fesselt*)

*) halbschematische Nachzeichnung nach Agfacolor-Farbfilmaufnahmen.

*) halbschematische Nachzeichnung nach Agfacolor-Farbfilmaufnahmen.

achten kann. Noch interessanter waren die Versuche von Schubert mit Diaminreinblau FF. Dieser saure Farbstoff bleibt nach intravenöser Applikation normalerweise sehr lang im Serum des Kaninchens. Er tritt normalerweise weder in der Galle noch im Harn des Kaninchens auf. Injiziert man einem mit Diaminreinblau FF gespritzten Tier nachträglich i. v. Collidon, dann wird dieser Farbstoff aus der Blutbahn in den Harn abgeleitet. Wartet man dann bis der Farbstoff völlig aus der Blutbahn verschwunden ist, und injiziert dann (etwa nach 140 Stunden) Collidon intraperitoneal, dann erscheint der Farbstoff erneut in der Blutbahn; er wird gewissermaßen aus seinen Lagerstätten im Gewebe in die Blutbahn zurückgeholt und gelangt durch den Harn zur Ausscheidung. Bei diesen Versuchen ließ sich weiter feststellen, daß Diaminreinblau FF ohne Collidon sich in den Tubuluszellen der Nieren und in den Kupfferschen Sternzellen der Leber ablagert. Spritzte man zunächst einem Meerschweinchen mit wäßriger Lösung von Diaminreinblau FF, entfernte dann die eine Niere, so fand man dort reichlich granuläre — also sicher intrazelluläre — Speicherung des Farbstoffes; spritzte man dem überlebenden Tier dann mehrmals Collidon intraperitoneal, dann konnte man zu einer Zeit, wo ohne Collidon die Nierentubuli noch massenhaft Diaminreinblau-Granula aufwiesen, eine fast völlige Entfernung resp. Auswaschung des Diaminreinblau aus den Tubuluszellen erzielen („Zellwäsche"). Ebenso gelang es, das Diaminreinblau FF, welches in den Kupfferschen Sternzellen der Leber granulär gespeichert ist, durch Collidoninjektionen aus den Zellen herauszuwaschen, zu einer Zeit wo ohne Collidonwäsche noch massenhaft Diaminreinblau in den Kupfferschen Sternzellen nachweisbar ist.

Damit scheint die intrazelluläre Reichweite der Albuminvehikel wahrscheinlich. Die hydrophilen Kolloide des Collidons müssen offensichtlich in die Zelle eindringen können, wenn sie die Farbstoffgranula aus der Zelle herausschleusen können. Dann ist es wohl auch nicht allzu kühn, zunächst als Arbeitshypothese anzunehmen, daß auch auf dem „Hinweg" in die Zelle hinein die hydrophilen Albuminteilchen mit ihrer Farbstofflast die Zellmembran passieren konnten. Der ganz rohe Versuch mit der Gelatinegallerte zeigt ja auch schon die erstaunliche Eindringefähigkeit der Albuminteilchen in ein Gel, wo z. B. die hydrophoben Kolloide (Kongorot) am Eindringen völlig verhindert werden. Schubert hat in mehreren Arbeiten bereits gezeigt, daß im Tierversuch mit Collidon in ähnlicher Weise Toxine (Botulinustoxin, Diphtherietoxin, Tetanustoxin), aus dem Organismus ausgewaschen bzw. im Körper umgeleitet und damit von lebenswichtigen Organen ferngehalten werden können.

Die Collidonteilchen sind in diesen Versuchen gewissermaßen als „Fremdvehikel" eingeschaltet. Sie bringen es fertig, einen Farbstoff, der normalerweise durch die Leber ausgeschieden wird, — offenbar ohne alle zelluläre Schädigung — nur durch Änderung der Vehikel durch die Niere zur Ausscheidung zu bringen. Dies ist, wie mir scheint, ein besonders deutlicher Hinweis für die Wichtigkeit der Plasmaeiweißkörper als Vehikel oder als Abstromregler im tierischen Organismus.

Schrifttum:

H. Bennhold, Kylin u. Rusznyak, Die Eiweißkörper des Blutplasmas, (Dresden 1938); Verh. dtsch. Ges. Inn. Med. **42** (Wiesbaden 1930); Dtsch. med. Wschr. **1947**, Nr. 29/30, 401.

H. Bennhold, u. R. Schubert, Z. exper. Med. **113**, 722 (1944); Klin. Wschr. **1944**, Nr. 1/4, 29.

Cohn u. Edsall: Advances in Protein Chemistry; Proteins, Aminoacids and Peptides (New York 1943).

Herzfeld u. Klinger: Biochem. Z. **71**, 391 (1915); Biochem. Z. **75**, 145 (1916); Biochem. Z. **83**, 42 (1917); Biochem. Z. **83**, 228 (1917).

Kimmig u. Weselmann: Arch. Dermat. (D.) **182**, 436 (1942).

Krogh: Anatomie und Physiologie der Kapillaren (Berlin 1929).

Madden u. Whipple: Phys. Rev. **20**, 194 (1940).

Morawitz, Beitr. Chem. Physiol. u. Path. **7**, 153 (1906).

J. S. L. Philpot: Nature **141**, 284 (1938).

R. Schubert: Z. exper. Med. **114**, 634 (1945); Internistenkongreß Karlsruhe **1947**, Kongreßber. Dtsch. med. Wschr. **1948**, 551; Ärztl. Forschung **16**, 425 (1949); Dtsch. med. Wschr. (im Druck); Z. klin. Med. (im Druck); Schweiz. Med. Wschr. (im Druck); Intern. Kongreß Wiesbaden **1949**; Nordwestdeutscher Internistenkongreß Göttingen **7**, (1949); Rev. of Gastroenterology (im Druck).

Starling: J. of Physiol. **19**, 312 (1896).

Theorell: Biochem. Z. **223**.

A. Tiselius: Trans. Farad. Soc. **33**, 524 (1937); Biochem. J. **31**, 1464 (1937).

Diskussionsbemerkungen

J. v. Eichborn (Wiesbaden): M. Takata und T. Murasugi (Bioklim. Beibl. Meteorol. Zs. **8**, 17 (1941) haben auffallende, bei den untersuchten Personen zeitlich parallel laufende Schwankungen einer von ihnen näher definierten (Arch. Gynäk. **167**, 204 (1938) Flockungszahl (Flz) des bei dem klinischen Takata-Reaktion-Testes maßgeblichen Serumproteins gefunden. Die für gesunde Frauen charakteristische monatliche Periode dieser Flz, zu deren Untersuchung die Methode ursprünglich

ausgearbeitet und noch verfeinert wurde (Acta Serol. u. Immunol. **1**, 385, 1940) war ab Herbst 1938 durch jene Schwankungen (die bei Männern und Frauen parallel verliefen) derart stark überlagert, daß die gynäkol. Fragestellung aufgegeben werden mußte. Koller u. Müller (Zbl. Ges. Gynäk. **1938**, 2642) haben ebenfalls zeitlich bei mehreren Personen parallel verlaufende Schwankungen gefunden und jenen ursprünglich behaupteten Wert der Flz-Bestimmungen für gewisse wichtige gynäkol. Probleme deshalb bestritten, ohne den Ursachen für die auffallende Parallelität der Störungen, die sie ein Jahr hindurch verfolgten, nachzugehen. T. u. M. hatten sich nicht wie K. u. M. mit einer Verfolgung von Tag zu Tag begnügt, sondern auch innerhalb eines Tageslaufes Unterschiede gefunden und so einen strengen Rhythmus von 24-stündiger Periode entdeckt. Sie haben dann durch Vergleiche mit Sonnenfleckenauftreten eine Parallelität mit den durch diese hervorgerufenen Störungen in der Ionosphäre festgestellt. Diese trat auf einesteils im Rhythmus der täglichen Erdumdrehung mit deutlichen Minima und Maxima der Flz und z. B. der noch gerade reflektierten oberen Grenzfrequenz von Ultrakurzwellen um Sonnenaufgang und -untergang, anderenteils in einer Doppelwelle z. B. der Mittagswerte dieser Größen im Rhythmus des jährlichen Erdumlaufes um die Sonne. Sie verfolgten die Erscheinung 2 Jahre hindurch. Daß sie im Herbst 1938 so auffallend einsetzte, bringen sie mit dem Maximum der großen 69-jährigen Periode starker Sonnenflecken in Zusammenhang, welches in das Jahr 1939 fiel.

Die Veröffentlichung von Takata u. Murasugi hat besonderen Wert für die heftig umstrittenen Fragen der Art luftelektrischer Einwirkungen auf Organismen. Denn es liegt hier ein verhältnismäßig eng abgegrenzter, quantitativ faßbarer und zweifellos luftelektrophysiologischer Einzeleffekt vor. Zudem wird er, worauf T. u. M. besonders Gewicht legen, durch vegetative Nervengifte (Adrenalin, Atropin) nicht beeinflußt, daher, wie sie meinen, vom vegetativen Nervensystem nicht beherrscht. Ferner haben die Autoren sehr gründliche Untersuchungen über Beeinflussungen dieses Effektes bzw. ihrer Tageskurve der Flz durch natürliche und künstliche elektrische Nebenbedingungen angestellt. Hierüber berichte ich im Zusammenhang mit komplexeren physiologischen und klinischen Wirkungen unipolarer elektrischer Aerosole (Luftionenbäder), die von T. u. M. ebenfalls hinzugezogen wurden, noch an anderer Stelle dieses Bandes der Kolloid-Z. Es wäre für diese bioklimatischen Fragen von großem Wert zu erfahren, ob sich die Bluteiweißforschung dieser takatischen Flz-Störungskurve, welche nur bei gesunden, im Sinne des Takata-Testes „takata-negativen" Personen und nur an frisch ex vivo entnommenem Blut (bei in vitro aufbewahrtem gibt es keine zeitliche Veränderung der Flz mehr) zu messen ist, inzwischen angenommen hat?

Mir ist auch nicht bekannt, ob Takata und Mitarbeiter selbst weiteres veröffentlicht haben? In der bioklimatischen deutschen Nachkriegsliteratur ist noch nichts davon bekannt.

Die Autoren geben l. c. über die nähere Natur ihres für die Flz-Bestimmung in Frage kommenden Proteins nur noch an, daß seine etwaige Identität mit einem fibrinogenartigen, gerinnungsunfähigen Eiweiß nach Wuhrmann u. Leuthardt (Klin. Wschr. **1938**, 409) oder dem Fibringlobulin nach O. Hammarsten (1882) „noch nicht gesichert" sei. Der „im Gegensatz zu den üblichen Serumglobulinen" „besondere Charakter" des „auf Takata-Reagenz spezif. reagierenden Eiweißkörpers des normalen Serums" wird betont, seine Fällungserscheinung von der andersartigen „aus dem takata-positiven Patientenserum ausgeschiedenen pathologischen Eiweißkörper (bestehend hauptsächlich aus Euglobulinen und Pseudoglobulinen)" unterschieden. Es ließe sich „nur soviel sagen, daß der neue Eiweißkörper (T-Fraktion) im gesunden Serum bei der vitalen Ionisation oder bei der elektrischen Ladungsänderung mindestens als ‚Ionen- resp. Ladungsträger' fungiert."

An folgenden gleichzeitig überprüften Bestimmungsgrößen des Blutes fanden Takata u. Mitarbeiter keine auffallenden Erscheinungen, als sie ihre Entdeckung machten. Säurestufe (p_H), Viskosität, Oberflächentension, Brechungsindex, Eiweißgehalt, Rest-Stickstoff, Blutzucker, Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen, Erythrozyten und Leukozytenzahl. Dagegen fand sich gegenüber einem „Normalwert" nach Naegeli und Schilling von 20 bis 25% „bei fast allen gesunden Personen" eine viel höhere relative Lymphozytenzahl von 35%.

E. Manegold (Höxter, Westf.). Können die Farbänderungen der Indikatoren nicht durch Neutralitätsstörungen in der Nachbarschaft der elektrophoretisch wandernden Teilchen bedingt sein?

H. E. Schultze (Marburg/L.). Ich möchte an den Herrn Vortragenden folgende 2 Fragen richten:

1. Werden Vitamine wie Lactoflavin und Pyridoxin nach einer Phosphorylierung von denselben Plasmaproteinen gebunden werden wie vor der Phosphorylierung, oder findet ein Trägerwechsel statt?

2. Von welcher Plasmafraktion wird das Penicillin gebunden?

D. G. Dervichian (Paris). Darf ich fragen, ob die Farbstoffe Säuren oder Basen waren?

J. Stauff (Frankfurt). Werden die an Albumin gebundenen physiologisch wichtigen Wirkstoffe (Vitamine, Hormone usw.) vom Kollidon stärker gebunden und findet bei diesen Stoffen ähnlich wie bei den untersuchten Farbstoffen eine Übertragung vom Albumin auf Kollidon statt?

R. Jäger (Bad Homburg v.d.H.). Ist schon etwas bekannt über die Art des Mechanismus, der zur Ausscheidung der im Gewebe gespeicherten Farbstoffe führt nach Zusatz des Kolloides. Grundsätzlich wären zwei verschiedene Mechanismen denkbar:

1. Das Kolloid könnte eine höhere Affinität zum Farbstoff haben als der Farbstoff zum Gewebe (analog den farbstoffaffinen Reserviermitteln in der Textiltechnik).

2. Das Kolloid könnte eine geringe Affinität zum Farbstoff, aber eine hohe Affinität zum Gewebe haben und deshalb den Farbstoff vom Gewebe verdrängen (analog den faseraffinen Reserviermitteln der Textiltechnik).

Die Kenntnis und Beherrschung dieser Mechanismen könnte für manche Probleme der Chemotherapie Bedeutung haben.

R. Köhler (Düsseldorf). Darf ich darauf hinweisen, daß Herr H. Franke in der Chirurgischen Klinik Düsseldorf, sich mit ähnlichen Problemen wie der Herr Vortragende experimentell beschäftigt. Herr Franke untersucht insbesondere den Transport von Arzneimitteln, die gemeinsam mit Lösungen von Polyvinylpyrrolidon eingespritzt werden, mit dem Ziel, diese Pharmazeutika in höherer Konzentration an gewisse Organe heranzu-

bringen. Es wurden dabei Modellversuche mit Farbstoffen, wie Eosin, durchgeführt, das mit dem Polyvinylpyrrolidon eine Art Anlagerungsverbindung bildet. Es gelang dabei, die Bindungsenergie des Eosins an das Polyvinylpyrrolidon auf folgendem Wege zahlenmäßig abzuschätzen. Es wurden Dialysierversuche durchgeführt. Bei Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon wird ein gewisser Anteil des Eosins an der Dialyse verhindert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Aus dem Temperaturkoeffizienten dieses Gleichgewichts läßt sich berechnen, daß die Festigkeit dieser Bindung etwa 2000 cal/Mol Eosin beträgt. Eine Weiterführung dieser Versuche, insbesondere mit anderen Farbstoffen und den Serum-Eiweißkörpern würde wahrscheinlich zu interessanten Ergebnissen führen, die für die Verteilung der in den Organismus eingeführten niedermolekularen Stoffe auf gewisse Eiweißkörper und Organe von Bedeutung sind.

H. Bennhold (Tübingen). In Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Untersuchern [Wuhrmann und Wunderly: Die Bluteiweißkörper des Menschen (Basel 1947)] halten wir es für sehr gewagt, kleinste Schwankungen bei Serumlabilitätsreaktionen, die zu allermeist als sehr komplexe Vorgänge ablaufen und mannigfachen Störungen unterworfen sind, eine große Bedeutung beizumessen. Gewohnheitsmäßig vorgenommene, bestimmte Handhabungen, Temperaturschwankungen usw., ja vielleicht die banale Klimaempfindlichkeit des Untersuchers selbst kann so zu einer geringen Veränderung der Reaktion führen und den verschiedensten Deutungsmöglichkeiten Nahrung geben.

Die elektrophoretische Untersuchung der Takata-positiven Seren hat im wesentlichen eine Albuminabnahme und die Zunahme einer Fraktion, die mengenmäßig nicht sehr ausgeprägt zwischen β und γ^0 Globulin liegt, bei der Hepatitis aber erheblich zunimmt, ergeben. (Mac. Lagan-Bunn, Biochem. J. (Brit.) **41**, 580, 1947. Violyer, Bürgerspital Basel, pers. Mitteilung). Normalpersonen weisen auch über längere Zeiträume untersucht, keine die methodische Fehlerbreite übersteigenden Schwankungen in ihren elektrophoretischen Bluteiweißwerten auf. (Dole, J. clin. Invest. (Am.) **23**, 708, 1944).

H. Ott (Tübingen) zu E. Manegold: Da eine p_H-Änderung während des Elektrophoreseversuches ganz erhebliche Störungen machen würde, wird stets mit Puffern gearbeitet. Die zu untersuchende Eiweißlösung wird gegen den Puffer ausdialysiert und dann mit dem gleichen Puffer überschichtet. Bei unseren Versuchen mit einem Veronalpuffer nach Michaelis vom p_H 8,7. Außerdem wird besonders beachtet, daß ein langer Weg das Erscheinen von Elektrolysenprodukten im U-Rohr verhindert.

R. Schubert (Tübingen) zu H. E. Schultze: Das Vitamin-Laktoflavin haftet, wie die Elektrophoreseversuche zeigen, an der mit Hilfe der Ammoniumsulfathalbsättigung gekennzeichneten Globulinfraktion.

H. Bennhold (Tübingen) zu H. E. Schultze: Aus der Tatsache, daß sich nach einer Cohnschen Fällung an den gewonnenen Fraktionen kein Penizillin oder Bacitracin fand, obwohl das Ausgangsplasma solches enthielt, schlossen die Vortragenden auf den Proceedings of the centr. soc. f. clin. research, 21 meeting Okt. 1948 (Ref. J. clin. Infest. (Am.) **33**, 1608 (1948), daß keine Blutproteinbindung dieser Stoffe vorliegt. Das steht im Widerspruch zu den Befunden einer ganzen Reihe anderer Autoren, die alle eine Bindung von Penizillin vor allem an Albumin nachwiesen. (Literatur bei A. Goldstein, The Interactions of Drugs und Plasma Proteins, J. Pharmacol. (Am.) **95**, 102 (1949).

Tompsett, Shulz und Mc. Dermott, J. Bacter. (Am.) **53**, 581, 1947 zeigten, daß die Stärke der Eiweißbindung der Penizilline von der Kettenlänge des aliphatischen Restes abhängt. Die Schlüsse, die man aus Fraktionstrennung durch Fällungsreaktionen sieht, möchten auch wir mit großer Reserve aufnehmen, da diese doch einen erheblichen Eingriff in die Beschaffenheit des Proteins darstellen; dabei können Bindungsverhältnisse grundlegend verändert werden.

H. Bennhold (Tübingen) zu D. G. Derichian: Die verwendeten Farbstoffe waren mit Ausnahme von Astraviolett und Astraphloxin, saure Farbstoffe.

Schubert (Tübingen) zu J. Stauff: Bisher kamen die wasserlöslichen Vitamine zur Untersuchung. Besonders anschaulich wird das Bindungsgleichgewicht bei der Elektrophorese eines Gemisches von Serum, Kollidon und Laktoflavin. Laktoflavin, das bei der isolierten Serumelektrophorese eine Bindung an im elektrischen Feld langsam wandernde Globuline aufweist, nimmt mit seiner Gelbfluoreszenz im abgeschirmten U.V.-Licht im Gebiet des sehr langsam wandernden Kollidons ganz wesentlich an Intensität zu. Im Überlastungsversuch wandert Laktoflavin unter den gegebenen Versuchsbedingungen zur Kathode. Ähnliche Konzentrationsverdichtungen im Kollidongebiet finden sich auch bei Verwendung der Laktoflavin-Phosphorsäure, die an sich albumingebunden ist. Auch Vitamin C haftet am Albumin und wird bei Kollidonzusatz von diesem stärker gebunden. Erfahrungen mit Hormonen konnten bisher von uns noch nicht gemacht werden.

Bennhold (Tübingen) zu R. Jäger: Nach bisherigen Beobachtungen im Tierexperiment ist anzunehmen, daß Kollidon mit seiner vielseitigen und ausgeprägten Bindungskapazität eine stärkere Affinität zu Stoffen hat, selbst wenn diese bereits in Gewebe abgewandert sind, als das Gewebe selbst. Die Schwergewichtsverlagerung der Bindung auf die Seite des Kollidons ist also offenbar im wesentlichen maßgebend. Auch der Ausschleuseeffekt an sich nicht nierenfähiger Stoffe auf dem Wege der Kollidonurie spricht für diesen Mechanismus. Daß das künstliche Kolloid das Gewebe gleichsam besetzt und eine Ablagerung von z. B. Farbstoffen vermindert oder ganz vereitelt, ist unwahrscheinlich; das Auftauchen der an sich albumingebundenen Farbstoffe im Urin zusammen mit dem Kollidon spricht dagegen. Über therapeutische Anwendungsmöglichkeiten durch Bindung pharmakologischer Gifte und Toxine wurde aus meiner Klinik bereits wiederholt berichtet (R. Schubert).

Bennhold (Tübingen) zu R. Köhler: Die Aufrechterhaltung der Bindung eines Stoffes an Kollidon im Serummilieu konnte ich mit meinem Mitarbeiter Schubert schon 1944 bei zahlreichen Stoffen nachweisen, so auch bei Eosin. Wir benutzen hierzu die Elektrophorese und die Diffusion in Gelatine. Diese Bindung scheint die Voraussetzung für das Zustandekommen der Anreicherung mancher Stoffe in bestimmten Organen zu sein. In diesem Zusammenhang dürfte interessieren, daß das Prinzip der Serumwäsche (R. Schubert) eine derartige Umsteuerung von Stoffen auf die Niere bewirkt.

Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn

Quantitative Mikroelektrophorese

Von H. J. Antweiler

Mit 7 Abbildungen

Vor einigen Jahren wurde in kurzen Veröffentlichungen[1]) auf ein elektrophoretisches Mikroverfahren hingewiesen, das es gestattet, eine quantitative Bestimmung der Serum- bzw. Plasmaproteine mit kleinsten Mengen und in kurzer Zeit durchzuführen. Da jetzt aus mehr als 5000 Mikroelektrophoresen die Zuverlässigkeit und Meßsicherheit des Verfahrens beurteilt werden kann, sei es gestattet, das Mikroverfahren ausführlicher zu schildern.

Gegenüber dem schlierenoptischen Meßprinzip[2-5]) des elektrophoretischen Makroverfahrens wurde die Meßempfindlichkeit des Mikroverfahrens[6]) durch Anwendung eines interferometrischen Meßprinzips*) mit weißem Licht auf das 25-fache gesteigert. Hierdurch konnte ohne Einbuße an Leistung die Dimensionierung der Apparatur derart verkleinert werden, daß

1. kleinste Flüssigkeitsmengen (0,25 ml mit 1—5 mg Protein) zum Einsatz kommen und ein echtes Mikroverfahren resultiert.
2. Die Wanderungsstrecke der Proteine konnte ohne Einbuße an Trennschärfe auf 8—10 mm reduziert werden; es wird hierdurch eine Trennung der Fraktionen in 15 bis 20 Minuten erreicht.
3. Durch die gering auftretende Joulesche Wärme ist die Meßlösung in der Küvette derart temperaturfest geworden, daß bis zu Temperaturen von 15—20° zur Trennung ausreichende Spannungen angelegt werden können, ohne daß eine Störung durch Konvektionsströmung zu befürchten ist.
4. Die Dialyse des Serums bzw. Plasmas ist bei der üblichen Einsatzmenge von 0,1 ml in 1—2 Stunden beendet.

Ein Beobachter kann täglich 6 Bestimmungen durchführen; an einem Gerät sind durch 3 Beobachter bis zu 20 Bestimmung täglich durchgeführt worden.

Das elektrophoretische Mikroverfahren

Die Methode sei in der Reihenfolge des Analysenganges geschildert.

*) Ein Mikroverfahren, das mit monochromatischem Licht arbeitet, wurde 1947 von Labhard und Staub angegeben.[7])

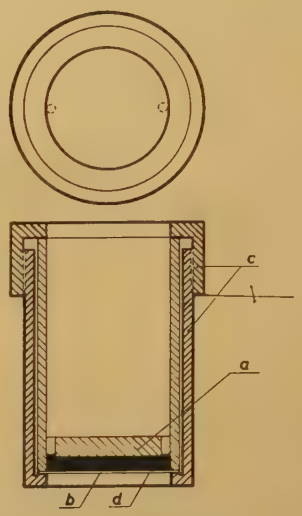


Abb. 1 Dialysiergefäß: a) Kunststoffkörper, b) Membrane, c) Spannvorrichtung d) Proteinlösung

Die Dialyse

Das Dialysiergefäß wird mit 0,1 ml Serum oder Plasma beschickt; nach 1—2 Stunden ist die Dialyse beendet und die dialysierte Proteinlösung wird im Verhältnis 1 + 5 mit dem Puffer verdünnt, der zur Dialyse verwendet wurde.

Das Dialysiergefäß (Abb. 1) besteht aus einem durchsichtigen Kunststoffkörper, gegen dessen unteren Rand die Membrane durch eine Spannvorrichtung gepreßt wird. Da die Flüssigkeit die Membrane in einer Schichthöhe von weniger als 1,5 mm bedeckt, läßt sich nach einer Dialysierzeit von 40 Minuten keine Veränderung der Leitfähigkeit mehr nachweisen und die Dialyse kann nach einer Stunde abgebrochen werden. Die eingefüllte Lösung hat in dieser Zeit um nicht mehr als 1% ihres Volumens zugenommen. Das Makroverfahren braucht zur Dialyse bei einer Temperatur von 4° eine wesentlich größere Zeit; durch scharfes Heruntergehen in der Schichtdicke des Dialysates konnte die kurze Dialysierdauer von einer Stunde erreicht werden. Für diese kurze Zeit kann bei Zimmertemperatur dialysiert werden; eine Zersetzung der Proteinlösung wurde in dieser Zeit nicht beobachtet.

Die Küvette

Die verdünnte Proteinlösung wird mit Glaskapillaren in den Unterteil der Küvette gefüllt; die übrigen Kanäle der Küvette werden mit Pufferlösung gefüllt, nachdem in die Elektrodenräume zwei Papierzylinder gebracht wurden, die die Stromzuführung übermitteln. Die Küvette wird dann in den Kühlmantel des Gerätes gebracht; nach 10 Minuten hat sie praktisch die Temperatur des Kühlmantels angenommen. Hiernach wird der Unterteil so unter den Oberteil geschoben, daß sich die Proteinlösung unter die Pufferlösung schichtet; 15 bis 20 Minuten lang wird eine Spannung von 50 bis 100 Volt angelegt. In dieser Zeit sind die schnellstwandernden Proteine etwa 8—10 mm in den Meßkanal hineingewandert und haben dort entsprechend ihrer Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld Fronten gebildet. Der Unterteil wird soweit unter den Oberteil weitergeschoben, daß die Meßkanäle unten abgeschlossen sind.

Die Küvette (Abb. 2) ist aus planparallelen Glasplatten höchster Präzision zusammengesetzt und besteht aus dem Oberteil mit Elektrodenräumen, Füll-, Vergleichs- und Meßkanälen, dem Unterteil mit dem Protein-, Vergleichs- und V-Kanal und der Abdeckplatte.

Bei der Dimensionierung der Küvette wurden folgende Gesichtspunkte beachtet[8]):

1. Die Überschichtung der Proteinlösung mit der Pufferlösung muß eine glatte Trennfläche ohne Wirbelstellen geben.
2. Die Elektrolysenprodukte dürfen in der Meßzeit die Meßräume nicht erreichen.
3. Konvektionsströmung durch Temperaturunterschiede im Meßraum muß vermieden werden.
4. Die Endosmose an der Küvettenwand darf an den Meßstellen keine Störung verursachen.

Um eine einwandfreie Überschichtung zu erzielen, sind in der Füllstellung der Küvette die Elektrodenräume über den Vergleichskanal im oberen Küvettenteil und einen V-Kanal im unteren Küvettenteil kommunizierend verbunden. Hierdurch wird ein voller hydrostatischer Ausgleich erzielt und die Proteinlösung schichtet sich beim Überschieben in die Meßstellung ohne meßbare Durchwirbelung unter die Pufferlösung.

Die Stromzuführung geschieht über angreifbare Elektrodenpilze, die leicht auswechselbar sind. Hierdurch wird auf der Anodenseite die Bildung des schnell wandernden Wasserstoffions vermieden; die Anode löst sich etwas auf und ihre Ionen wandern während der Analyse im oberen Teil des Papierzylinders nur einige Millimeter vor.

Die Papierzylinder werden nach jeder Analyse erneuert. Durch Anfärben der Pufferlösung mit etwas Phenolphthalein kann ein Vorwandern der Elektrolysenprodukte leicht kontrolliert werden; es wurde beobachtet, daß sie erst nach 40 bis 60 Minuten — der doppelten bis dreifachen Trennzeit — die Meßräume erreichen.

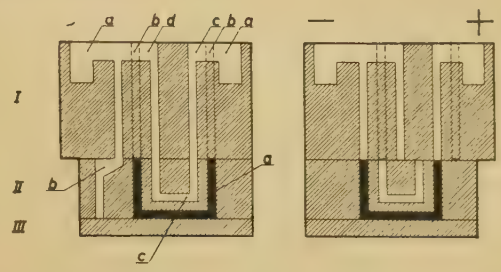


Abb. 2 Mikroküvette in Füllstellung und Meßstellung
I. Oberteil mit a) Elektrodenräumen, b) Füllkanälen, c) Meßkanal, d) Vergleichkanal II. Mittelteil mit a) Proteinkanal, b) Vergleichskanal, c) V-Kanal III. Abdeckplatte

Störungen durch Konvektionsströmung und Elektroosmose hängen weitgehend von der Dimensionierung der Meßkanäle ab. Es ist mehrfach behauptet und beobachtet worden, daß bei der Kanaldimensionierung eine bestimmte Mindestdicke nicht unterschritten werden könne; nach unseren Beobachtungen kann eine derartige Angabe nicht generell gemacht werden, da das Eintreten einer derartigen Störung außer von der Küvettendicke auch noch von der Wanderungsstrecke, der Wanderungszeit und dem ζ-Potential der Küvettenwand abhängt. Das ζ-Potential der Glaswand kann durch oberflächenaktive Stoffe (z. B. Seife oder Tylose) herabgedrückt werden [9]), [10]). Es wurde festgestellt, daß bei einer Breite des messenden Lichtstrahles von 0,5 mm und einer Wanderungsstrecke der Proteine von 10 mm eine Kanalbreite von 1 mm voll ausreicht.

Die Kanalbreite soll dieses Maß nicht übersteigen, da die Küvette sonst bei Stromfluß eine unnötig große Wärmemenge aufnimmt und hierdurch die Gefahr der Wärmekonvektionsströmung wesentlich vergrößert wird. Die Küvette mit den 1 mm breiten Kanälen kann bei 8° ca. 200 mW aufnehmen und bei 15° etwa 120 mW. Es ist sogar möglich, bei einer Temperatur von 22° bei einer Belastung von 90° mW voll ausreichende Trennungen von Proteingemischen zu erhalten; es empfiehlt sich aber — aus Sicherheitsgründen — eine Meßtemperatur von 15° nicht zu überschreiten. Der Kühlmantel der Küvette wird von Leitungswasser durchflossen.

Die Tiefe des Meßkanals soll so gering wie möglich gehalten werden, da mit abnehmender Kanaltiefe unter sonst gleichen

Bedingungen die Trennschärfe zunimmt. Zwei Fronten, die sich trennen, werden umso eher erkannt, je geringer die Tiefe des Meßkanals ist; der Meßstrahl, der durch den Gradienten der oberen Front nach unten gebrochen wird, durchstößt bei großer Küvettentiefe auch noch die untere Front und verwischt so das wirklich vorliegende Konzentrationsbild. Hierdurch ist die Beobachtung zu erklären, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Abtrennung der Globuline von den Albuminen bei der Mikroküvette (5 mm Tiefe) bereits nach 3—4 Minuten beobachtet wird, während die gleiche Abtrennung bei einer 25 mm tiefen Makroküvette erst nach 20—30 Minuten sichtbar ist.

Einer Verminderung der Kanaltiefe sind durch die Empfindlichkeit des Meßverfahrens Grenzen gesetzt. Da das interferometrische Meßverfahren mit weißem Licht etwa 50 mal empfindlicher ist als das schlierenoptische Verfahren, ist ersichtlich, daß bei einer 5 mm tiefen Küvette das interferometrische Verfahren zehnmal kleinere Konzentrationsunterschiede erfaßt als das schlierenoptische Meßverfahren bei einer 25 mm tiefen Küvette.

Für das Mikroverfahren hat sich bei einer Meßstrecke von 10 mm eine Küvette mit Kanälen von 1 mm Breite und 5 mm Tiefe bewährt. Während des Versuchs erwärmt sich der Meßkanal um etwa 2 Grad gegenüber dem Kühlmantel; zwischen Meßkanal und Vergleichskanal stellt sich nach dem Einschalten des Stromes innerhalb von einer Minute ein konstantes Temperaturgefälle von etwa 0,7° ein; in weniger als einer Minute sinkt dieses Temperaturgefälle nach dem Ausschalten des Stromes auf einen nicht mehr beobachtbaren Wert zurück, so daß eine Minute nach Abschalten des Stromes gemessen werden kann. Während der Messung sinkt dann die Küvettentemperatur wieder auf die Kühlmanteltemperatur zurück. Der Temperaturgang während der Messung kann vernachlässigt werden, da der Temperaturgradient der interferometrischen Brechungszahl weniger als 0,2% pro Grad beträgt.

Die Messung

Nach dem Abschalten des Stromes sind die schnellsten Proteine etwa 10 mm in den Meßkanal hineingewandert. In Abständen von 1/10 mm wird der Meßkanal durch einen Lichtstrahl von 0,5 • 0,05 mm Querschnitt abgetastet, so daß etwa 100 Meßpunkte über den Konzentrationsverlauf der Proteine im Meßkanal Auskunft geben.

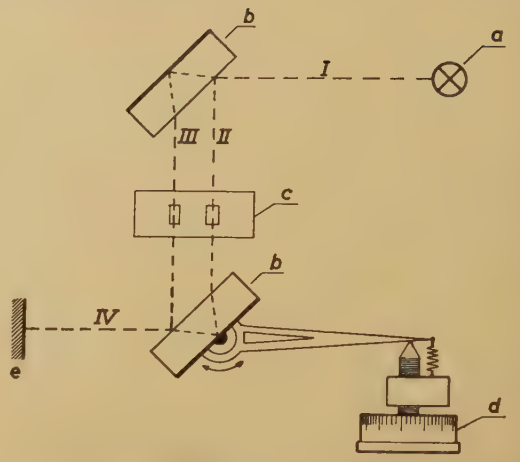


Abb 3 Optische Anordnung
a) Lichtquelle, b) Jaminspiegel, c) Küvette mit Meßkanal und Vergleichskanal, d) Meßschraube, e) Beobachtungsstelle I, II, III, IV Lichtstrahlen

Das Meßprinzip:

Es wird ein Jamininterferometer mit weißer Lichtquelle verwendet; der eine der beiden Spiegel ist drehbar angeordnet und dient als Meßkompensator.

Die Abb. 3 zeigt die Lichtquelle, die Jaminprismen, die Küvette mit Meß- und Vergleichskanal und die Beobachtungsstelle. Der Lichtstrahl I trifft den ersten Jaminspiegel und spaltet dort durch Reflexion und Durchlaß an der Oberfläche des Spiegels in die Lichtstrahlen II und III. Der zweite Spiegel vereinigt beide Lichtstrahlen wieder, so daß sie als gemeinsamer Lichtstrahl IV zum Beobachter gelangen. Dieser sieht, wenn in der Küvette keine Phasendifferenz stattfindet — m. a. W., wenn Meßkanal- und Vergleichskanal der Küvette mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt sind — ein Gesichtsfeld, das von einer Reihe farbiger Streifen durchzogen ist. In der Mitte zeigt sich ein breiter, waagerechter weißer Streifen; an ihn schließen sich oben und unten zwei schmale schwarze Streifen an, die dadurch zustande kommen, daß das hier eintreffende Licht für praktisch alle Wellenlängen eine Phasendifferenz $\lambda/2$ aufweist. An diese beiden schwarzen Streifen schließen sich dann symmetrisch oben und unten eine Reihe bunter Streifen an, unter denen besonders eine Reihe von Streifenpaaren mit einem schroffen Übergang von Rot zu Blau besonders charakteristisch sind. Hier liegen die Intensitätsminima für die Wellenlänge des „weißen" Lichtes ($\lambda = 571$ mμ), die bereits Fraunhofer als besonders gut vermeßbar bei der Auszählung von Beugungsbildern im weißen Licht verwendete.

Tritt durch einen Konzentrationsunterschied in der Küvette eine Phasendifferenz

im Lichtstrahl IV auf, so verschieben sich die waagerechten Streifen (ein Intensitätsminimum des weißen Lichtes dient als Bezugspunkt) in der Senkrechten und können durch Drehen des Spiegels II, der als Kompensator wirkt, meßbar in die alte Lage zurückgeholt werden (F).

Die Einstellung der Meßtrommel entspricht hiermit direkt einer Phasendifferenz, die durch Konzentrationsunterschiede zwischen Vergleichskanal und Meßkanal hervorgerufen wird. Eine 1proz. Proteinlösung verursacht in der Meßküvette mit 5 mm Tiefe eine Phasendifferenz von 15λ. Die Phasenverschiebung von einem λ wird durch ein Verstellen der Meßtrommel um 9 Teilstriche auskompensiert; die Einzelmessung hat einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,18 Teilstrichen. Dies entspricht einem mittleren Fehler von $\pm$ 1/50 λ. Meßtechnisch ist demnach ein Konzentrationsunterschied von 0,002% Protein in der Lösung faßbar.

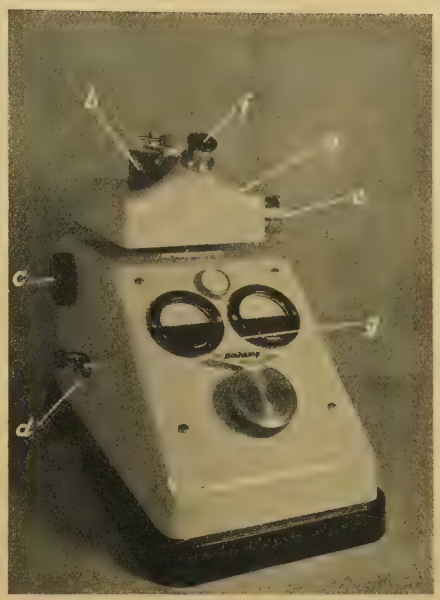


Abb. 4 Das Meßgerät
a) Optischer Tisch, b) Küvette mit Kühlmantel, c) Höhenverstellung der Küvette. d) Höhenverstellung des optischen Tisches, e) Meßschraube, f) Okular, g) Stromregulierung und Kontrolle

Die Meßanordnung:

Die optische Interferometereinrichtung befindet sich auf einem gekapselten Rahmentisch (Abb. 4), aus dem das Okular und die Meßtrommel herausragen. Dieser Tisch ist durch eine Kurbel in der Höhe derart verstellbar, daß er zur Erfassung der Meßpunkte bei einer Höhenverschiebung von 0,1 mm einrastet. Unabhängig von diesem Tisch kann die Küvette in der Höhe verstellt werden; die Küvette ist von einem Kühlmantel umgeben, durch den Leitungswasser im langsamen Strom fließt; übersteigt in heißen Monaten die Leitungstemperatur 15°, so genügt es, den Zuleitungsschlauch in einen Behälter mit gekühltem Wasser zu legen um die gewünschte Meßtemperatur zu erzielen. Umlaufkühlungen lohnen bei dem geringen Kühlwasserverbrauch nicht.

Der Unterteil der Küvette kann nach dem Einsetzen in den Kühlmantel verschoben werden. Der Strom wird von oben zugeführt.

Zu seiner Umwandlung und Regulierung ist ein Gleichrichter und Spannungsteiler in das Gerät eingebaut, so daß ein voller Netzanschluß erzielt wird. Eine Spannungskonstanthaltung ist für die kurzen Meßzeiten nicht erforderlich; es genügt vollkommen, die verlangte Stromstärke (1—3 mA) einzustellen und bei größeren Schwankungen nachzuregulieren. Dies verursacht keinen Fehler (auch beim Messen der Wanderungsgeschwindigkeit nicht), da für diese Messungen keine Spannungskonstanz erforderlich ist, sondern die Wanderungsstrecke dem Spannungsintegral über die Meßzeit entspricht.

Die Auswertung

Zur Auswertung wird rechnerisch durch Subtraktion der Konzentrationswerte die Gradientenkurve ermittelt und gezeichnet. Durch Einzeichnen Gaußscher Kurven werden — analog dem Makroverfahren — die Fraktionen gegeneinander abgegrenzt und aus der Schnittpunkslage der Gaußschen Kurven die korrespondierenden Konzentrationswerte ausgewählt; deren Einzeldifferenz gibt die Konzentration der Fraktionen, ihre Gesamtdifferenz gibt die Konzentration an Gesamteiweiß im Meßschenkel.

Die Gradientenkurve wird durch Vierer-differentiation ermittelt, indem die Differenz des 1. und 5. Meßwertes dem 3. und die Differenz des 2. und 6. Meßwert dem 4. Meßwert u. f. zugeordnet werden. Hierdurch wird gegenüber einer einfachen Differentiation eine Glättung der Gradientenkurve auf Kosten einer leichten Verflachung erzielt; die Lagen der Maxima und Minima sowie die Flächentreue bleiben gegenüber einer durch gewöhnliche Differentiation gewonnenen Kurve erhalten.

Bei dieser Auswertung wird im Gegensatz zum Makroverfahren die Konzentration der Fraktionen nicht durch eine Planimetrierung der Gaußchen Flächen erreicht, die in die Gradientenkurve eingezeichnet werden; beim Mikroverfahren dienen die eingezeich-

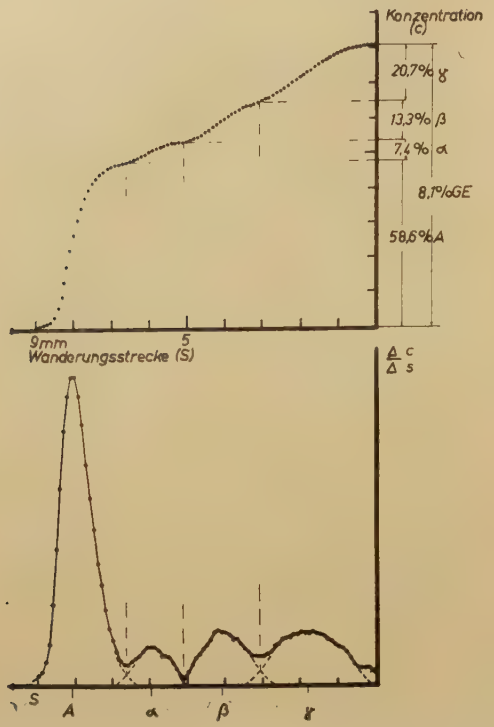


Abb. 5 Konzentrationskurve und Gradientenkurve eines normalen Serums (steigender Ast, Michaelispuffer (= 0,1), Verdünnung 1 + 5)

neten Gaußschen Flächen, nur zur Auswahl der Meßwerte, die die Konzentrationsangabe liefern.

Die Abb. 5 zeigt die einzelnen Meßpunkte der Konzentrationskurve und der Gradientenkurve eines Serums. Die Differenz des 1. und 22. Konzentrationswertes gibt die Konzentration für das Albumin, die des 22. und 39. Konzentrationswertes den Wert für die α_2-Globulinfraktion. Die Differenz des ersten und letzten Meßwertes gibt die Phasendifferenz der vollen Proteinkonzentration und somit den interferometrischen Wert für das Gesamteiweiß. Der mittlere Ablesefehler betrug bei dieser Messung $\pm$ 0,09% des Endwertes.

Die schlierenoptische Aufnahme der Mikroelektrophorese nach dem Philpot-Svensson-Verfahren[2]).

Statt der interferometrischen Auswertung kann unter Verzicht auf Genauigkeit die Auswertung auch nach dem schlierenoptischen Verfahren geschehen. Die Abb. 6 zeigt das Diagramm einer etwa 2 proz. Proteinlösung. Man erkennt die starken Verzerrungen — ein Kennzeichen aller Svensonaufnahmen mit schmalen Spalten — die die ursprünglichen Gaußschen Kurven zu flächenungleichen Dreiecken deformieren. Diese Verzerrungen sind durch ein Zusammenwirken von Gouy- und Spaltinterferenzen[18]) verursacht. Wenn sie berücksichtigt werden, so kann die ursprüngliche

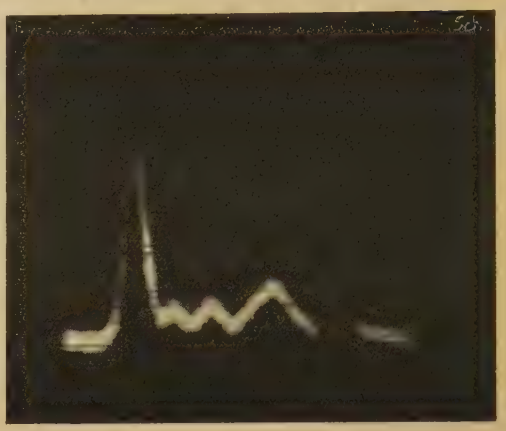


Abb. 6 Schlierenoptische Svensonaufnahme eines Serums (1 + 3: steigende Fronten)

Lage der Gaußschen Kurve rekonstruiert werden: sie sind darüber hinaus noch ein Hilfsmittel, das besonders gut die Spitzen der Maxima ausmessen läßt. Der Inhalt der Gesamtfläche entspricht einer Phasendifferenz von etwa 30 λ. Schätzt man ab, daß man die Spitzen durch die Gouy-Interferenzen auf etwa $\frac{1}{2}\lambda$ vermessen kann, so dürfte die Gesamtausmessung etwa einen Fehler von $\pm$ 2% haben.

Das Philpot-Svensonverfahren hat die gleiche Empfindlichkeit wie das interferometrische Meßverfahren mit monochromatischem Licht ($\Delta\lambda = 0{,}5$); die Empfindlichkeit der interferometrischen Messung mit weißem Licht ist beiden Verfahren etwa 25-fach an Empfindlichkeit überlegen ($\Delta\lambda = 0{,}02$).

Das Svenssondiagramm wird zur Mikroelektrophorese nicht benötigt, es ist aber ein angenehmes Hilfsmittel, das den Verlauf der Elektrophorese gut beurteilen läßt und sofort ein Übersichtsbild gibt; Störungen lassen sich durch die Töplersche Schlierenmethode besser erkennen, die bereits dann eine Störung erkennen läßt, wenn das Svenssonbild noch einen vollkommen ungestörten Verlauf zeigt. Die Umschaltung der einen auf die andere Beobachtungsmöglichkeit geschieht durch ein rasches Ausschalten der Zylinderlinsen aus dem Svensson-Gerät und ein Abdecken des unteren Teiles des Schrägspaltes.

Ergebnisse

In der Tabelle sind die Durchschnittswerte der Normalseren für verschiedene Lebensalter wiedergegeben[11]). Angegeben sind die unkorrigierten Werte der steigenden Fronten im Michaelis-puffer ($\mu = 0{,}1$) bei einer Serumverdünnung 1+5.

Die Werte für Neugeborene und Säuglinge sind aus 19 (21) Mehrfachbestimmungen gewonnen; den Werten für Kinder liegen 12 Mehrfachbestimmungen zugrunde. Der mittlere quadratische Fehler einer Einzelbestimmung wurde aus der Diskrepanz der Werte von Mehrfachbestimmungen ermittelt.

Tabelle 1
Normalwerte für verschiedene Lebensalter
(unkorrigierte Werte der steigenden Fronten)

	Albumin $+\alpha_1$	Globulinfraktionen α_2	β	γ
Neugeborene	57,9	11,0	6,9	24,2
mittlere Streuung	2,1	1,6	1,5	1,8
Säuglinge	56,9	15,1	11,4	16,6
mittlere Streuung	2,3	2,1	1,6	2,3
Kinder	57,9	11,8	11,6	18,7
mittlere Streuung	2,6	1,6	1,9	2,3

mittlerer Fehler der Einzelbestimmung $\sigma = 0{,}4$ Proz. des Gesamteiweißes

Die Fehlerbreite der Methode

Der zufällige und grobe Fehler der Mikroelektrophorese

Der zufällige Fehler hat bei der Mikroelektrophorese hauptsächlich drei Ursachen:

1. Die Herstellung des Mischungsverhältnisses 1 + 5 geschieht bei der geringen vorliegenden Flüssigkeitsmenge mit einer gewissen Ungenauigkeit.

2. Die Ablesung der Meßwerte ist mit einem zufälligen Fehler behaftet, da die $^1/_{10}$ Werte der Meßtrommel geschätzt werden.

3. Die Aufteilung der Gradientenkurve in flächengleiche Gaußsche Kurven geschieht mit einer gewissen Unsicherheit.

Ein fehlerhaftes Mischungsverhältnis beeinflußt die Angabe der Relativprozente an Protein praktisch nicht; es verändert nur den interferometrischen Wert für das Gesamteiweiß, dessen Angaben einen mittleren Fehler von ± 1,5% zeigen.

Die Ablesung der Konzentrationswerte geschieht gewöhnlich mit einem mittleren Fehler von ± 0,02 λ. Dies entspricht bei einer 1 proz. Proteinlösung einem mittleren Fehler von ± 0,2% und bei einer 2 proz. Proteinlösung einem mittleren Fehler von 0,1% des Gesamtwertes für die Einzelablesung.

Ein größerer Fehler ist dadurch zu erwarten, daß das Einzeichnen der Gaußschen Kurven in die Gradientenkurve mit einer gewissen Willkür behaftet ist; hierdurch entstehen Auswertfehler, deren Größe am besten aus der Übereinstimmung von Mehrfachanalysen ermittelt wird.

Die Auswertung einer sehr großen Zahl von Mehrfachbestimmungen zeigte, daß in der Einzelbestimmung die Fraktionen mit einem mittleren Fehler von $\sigma = 0{,}5\%$ des Gesamtproteins bestimmt werden; der Wert für das Gesamtprotein hat in der Einzelbestimmung einen mittleren Fehler von $\sigma = 1{,}5\%$.

Der grobe Fehler (unexaktes Überschichten, feuchte Küvette, etc.) kann — wie bei jeder Analyse — nur durch eine Doppelbestimmung erkannt werden. Daß die Doppelbestimmung auch bei der Elektrophorese bei jeder Untersuchung erforderlich und, daß eine Ablesung der Werte der steigenden und fallenden Fronten eine Doppelbestimmung nicht zu ersetzen vermag, braucht nicht betont zu werden. Von einer Doppelbestimmung kann nur bei sehr dicht liegenden Meßreihen, deren Werte sich untereinander stützen, und bei Orientierungsanalysen abgesehen werden.

Die systematische Abweichung[12)13)14)15)16)17)]

In der systematischen Abweichung der angezeigten (apparenten) Konzentrationsangabe von den wahren Werten unterscheidet sich die Mikroelektrophorese nicht von der Makroelektrophorese.

Die realen Arbeitsverhältnisse bei der Elektrophorese (Ungleichheit des Spannungsgefälles im Trennkanal, Beeinflussung der Leitfähigkeit durch die am Ort herrschende Proteinkonzentration, Ungleichheit der optischen Eigenschaften für unterschiedliche Proteinarten) lassen ideale Arbeitsbedingungen nicht zu und veranlassen, daß die abgelesenen Konzentrationswerte von wahren Konzentrationswerten abweichen. Zum Ausgleich dieser systematischen Abweichung stehen drei Wege offen:

1. Herstellen von praktisch idealen Stromleitverhältnissen durch großen Überschuß an Puffer gegenüber dem Protein, so daß die dann noch verbleibende Abweichung in die Fehlerbreite der Trennmethode fällt.

2. Herstellen pseudoidealer Stromleitverhältnisse durch eine willkürliche Variation des Puffermilieus, Beobachtung der Konzentrationsverschiebungen der steigenden und fallenden Fronten, Rückschlüsse aus diesen Verschiebungen auf die idealen Verhältnisse.

3. Starres Beibehalten einer definierten Milieubedingung und zahlenmäßiges Festlegen der systematischen Abweichung durch Eichung des steigenden Astes, der zwar eine größere Abweichung, aber besser Trennschärfe und weniger Anomalien als der fallende Ast aufweist.

Dieses Festhalten an definierten Arbeitsbedingungen, das von jeder Willkür frei ist, scheint für die Mikroelektrophorese am meisten zweckmäßig zu sein. Wenn beachtet wird, daß z. B. bei Michaelispuffer ($\mu = 0{,}1$) und einer Serumverdünnung 1+5 die Relativangabe für die γ-Fraktion bei 4% (8 proz.) Serum im steigenden Ast 2,5% (5%) zu hoch erscheint, und, wenn weiterhin berücksichtigt wird, daß der Wert für das Gesamteiweiß um 0,04% (0,16%) zu hoch ausfällt, so liegt nach einer Korrektur dieser Abweichungen die dann noch verbleibende systematische Abweichung im Rahmen des zufälligen Fehlers und ist nicht mehr das schwächste Glied in der Kette der Meßsicherheiten.

Das Interferenzverfahren mit weißem Licht hat sich nicht nur bei der quantitativen Elektrophorese, sondern ebenfalls bei der Messung der Diffusionskonstanten bewährt; es wird hierüber a. a. O. berichtet. Ob es geeignet ist, bei der Messung der Konzentrationsverhältnisse in der Meßzelle der Ultrazentrifuge verwendet zu werden, wird z. Zt. erprobt und steht noch nicht fest.

Ich darf an dieser Stelle meinen Mitarbeitern danken; meinen besonders herzlichen Dank verdient mein Freund Dr. med. H. F. Schuster für seine Anregungen und Mithilfe in den Jahren 1943 bis 1945; meiner Mitarbeiterin Dipl. chem. G. Engels danke ich für ihre besonders treue und zuverlässige Hilfe in den letzten Jahren. Der Firma Boskamp, Hersel über Bonn, danke ich für ihre Unterstützung bei der Entwicklung des Gerätes.

Schrifttum:

[1]) H. J. Antweiler, Ber. d. Eiweißtagung (Plassenburg 1944), Z. angew. Chem. **59**, 32 (1947).
[2]) H. Svensson, Kolloid-Z. **87**, 180 (1939).
[3]) J. S. L. Philpot, Nature **141**, 283 (1938).
[4]) L. G. Longworth, J. Am. chem. Soc. **61**, 529 (1939).
[5]) O. Lamm, Z. phys. Chem. Abt. A **138**, 313 (1928).
[6]) A. Tiselius, Kolloid-Z. **85**, 129 (1938).
[7]) H. Labhard u. H. Staub, Helc. chim. acta **30**, 1954 (1947), s. a. W. Lotmar, Helv. chim. acta **32**, 1847 (1949).
[8]) A. Tiselius in E. Abderhalden Hdb. d. biol. Arbmeth. III B (Berlin 1929).
[9]) H. Elfert, Staatsexamensarbeit, Bonn 1947.
[10]) A. Theile, Diplomarbeit (Bonn 1949).
[11]) Priv. Mitt. Dr. Kropp, Kinderklinik Bonn.
[12]) L. G. Longworth u. D. A. McInnes, J. Am. chem. Soc. **62**, 705 (1940).
[13]) V. P. Dole, J. clin. Invest. **23**, 708 (1944).
[14]) S. E. Perlmann u. D. Kaufmann, J. Am. chem. Soc. **67**, 638 (1946).
[15]) H. Svensson, Ark. Kem. **22** (A) (1946).
[16]) S. H. Armstrong u. a., J. Am. chem. Soc. **69**, 416 (1947).
[17]) E. Wiedemann, Helv. chim. acta **30**, 168 (1947).
[18]) E. Wilden, Diplomarbeit (Bonn 1950).

Diskussionsbemerkungen:

W. Brötz (Oberhausen-Holten). Gestatten Sie mir, darauf hinzuweisen, daß das in Ihrem Vortrag gezeigte Diffusionsgefäß im Prinzip in dem Buch von A. Eucken und R. Suhrmann „Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben" (2. Auflage, Seite 172) beschrieben ist, und daß dieser Versuchsapparat im Praktikum des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen mit gutem Erfolg verwendet wird.

E. Manegold (Höxter, Westf.) (mit 1 Abb.). Wie berechnen Sie die elektrophoretische Beweglichkeit — d. h. die auf die Einheit des Spannungsgefälles bezogene Geschwindigkeit —, wenn die Stromstärke bzw. das Spannungsgefälle infolge Störungen in den Elektrodenräumen inkonstant wird?

J. B. Donnet (Straßburg). Zu dem sehr interessanten Vortrag von Herrn Antweiler sei mir die Bemerkung erlaubt, daß in unserem Laboratorium ein Aufbau zur Messung dar translatorischen Diffusion besteht, der auch die Jaminsche Anordnung verwendet.

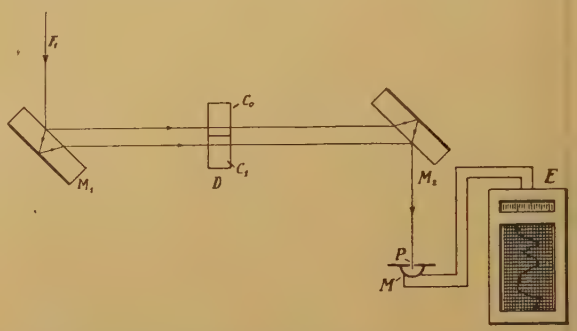


Abb. 1 M_1, M_2 rückseitig versilberte Glasplatten, D Diffusionskammer, C_0 Reines Lösungsmittel, C_1 Lösung, P Eintrittsspalt, M Vervielfacher-Zelle, E Registrier-Galvanometer
Anmerkung: Die Registrierkurve ist, entgegen der Zeichnung in Wirklichkeit eine regelmäßige periodische Kurve mit zuerst abnehmender, dann zunehmender Periode

Über diese Versuchsanordnung wurde im Straßburger Kolloquium vom März 1948 durch Herrn G. Scheibling vorgetragen. Sie ist in obenstehender Figur schematisch dargestellt.

Man verfolgt die Änderung des Streifensystems, das bei P entsteht, mit einer fotoelektrischen Vervielfacher-Zelle M, die auf das Anzeigegerät E arbeitet. Die Kurven werden mit Hilfe des folgenden Gleichungssystems ausgewertet.

Es sei Δc die Konzentration, die eine Wegdifferenz λ hervorruft. Dann gilt:

$$\Delta c = c_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{D t_1}} \right) \right]$$

$$2\Delta c = c_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{D t_2}} \right) \right]$$

$$n\Delta c = c_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{D t_n}} \right) \right] \text{ mit } \Sigma \Delta c = c_0,$$

wobei die Zeiten t_1 bis t_n aus der Registrierkurve entnommen werden. Die gesuchte Diffusionskonstante D kann durch Kombination der obigen Gleichungen gefunden werden.

Man kann aber auch D aus

$$\frac{\frac{d^2c}{dt^2}}{\frac{dc}{dt}} = \frac{1}{2t}\left[\frac{a^2}{2Dt} - 3\right]$$

oder aus

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}t^{3/2}\right) = \ln\frac{ac_0}{2\sqrt{\pi D}} - \frac{a^2}{4Dt}$$

berechnen. Dies erlaubt D als Funktion der Zeit zu bestimmen und gibt damit Aufschluß über die Polydispersität des untersuchten Systems.

H. Staude (Leipzig). Mich würde der Aufbau des Thermostaten interessieren, der ohne Flüssigkeitsübertragung eine Temperaturkonstanz von 1/100 Grad im Meßgefäß gewährleistet.

H. J. Antweiler (Bonn) zu W. Brötz: Beide Küvetten benutzen das v-Wogausche Überschichtungsverfahren (Ann. d. Phys. **23**, 345, 1907), das sich bei einer Reihe von Diffusionsmeßmethoden bewährt hat (Öholm, Dummer, Cohen-Bruins, Longworth u. a.).
Da das Standardwerk für den phys.-chem. Unterricht ein diskontinuierliches, konduktometrisches Diffusionsmeßverfahren beschreibt, die Mikromethode aber kontinuierlich, optisch arbeitet, unterscheiden sich auch die Diffusionsgefäße grundsätzlich.

H. J. Antweiler (Bonn) zu E. Manegold: Wenn bei dem Versuch die Stromstärke konstant gehalten wird, so bleibt das Spannungsgefälle in den Meßräumen konstant und definiert; Veränderungen in den Elektrodenräumen beeinflussen das Spannungsgefälle im Meßraum nicht.

H. J. Antweiler (Bonn) zu J. B. Donnet: Ich danke für den Hinweis auf das sehr elegante Verfahren, das offenbar mit monochromatischem Licht arbeitet. Es wäre interessant, zu erfahren, ob hier durch Helligkeitsregistrierung des monochromatischen Lichtes die gleiche Empfindlichkeit erreicht wird, die die direkte Messung mit weißem Licht gibt ($\pm$ 0,02 λ).

H. J. Antweiler (Bonn) zu H. Staude: Die Küvette ist von einem nach außen isolierten, dicken Metallmantel mit Beobachtungsschlitzen umgeben; durch diesen Mantel fließt das Wasser eines Thermostaten. Für Diffusionsmessungen wurde eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,05° angestrebt und erreicht; es ist durchaus möglich, daß bei geeigneter Dimensionierung auch eine Konstanz von $\pm$ 0,01° erreicht wird.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem

Untersuchungen über die Entstehung org. Kieselsäureverbindungen

Organische Kieselsäureverbindungen XV. Mitt.

Von Luise Holzapfel
gemeinsam mit W. Engel und P. Fahrnlaender

Über die Entstehung und den Aufbau der Si-Verbindungen in der belebten Natur ist im allgemeinen wenig bekannt. Obwohl der Silizium-Gehalt mehrfach analytisch bestimmt ist und z. B. für Schafwolle*) mit 8,3%[17])[21]), für Pferdehaare*) mit 14,6%[17])[21]) bestimmt wurde, um nur einige zu nennen, wird in Handbüchern günstigenfalls vom Aschengehalt gesprochen.

Man hat hier im wesentlichen 2 verschiedene Stoffklassen zu unterscheiden; einerseits sind die siliziumreichen Stoffe im Pflanzenreich vorwiegend aus kohlehydrathaltigen Komponenten aufgebaut wie z. B. im Getreidestroh, in dem die Silizium-Komponente als ausgesprochene Stützsubstanz betrachtet werden darf, zum anderen sind Federn, Haare und Hornsubstanzen in hohem Grade aus Stickstoffhaltigen und insbesondere Eiweißkomponenten aufgebaut.

*) Die Werte wurden von der Trockensubstanz berechnet.

Es erschien wenig aussichtsreich, durch Aufspaltung dieser hochmolekularen Verbindungen siliziumorganische Komponenten zu isolieren, die eindeutig als Si-organische Grundverbindungen hätten angesprochen werden können, wenn man bedenkt, wie schwierig bereits die Identifizierung und Verknüpfung der einzelnen Grundmoleküle in der Zellulose einerseits und z. B. in den Keratinsubstanzen andererseits ist.

Wir haben nun 2 verschiedene Wege beschritten, um Aufschluß über Entstehung und Aufbau der Si-haltigen Verbindungen im Organismus zu erhalten. Einerseits haben wir aus organischem Material versucht niedrigmolekulare Silizium-Verbindungen, soweit diese vorhanden waren, durch schonende Extraktion zu isolieren in der Annahme, daß sie möglicherweise Bruchstücke oder Ausgangsstoffe der polymerisierten Makromoleküle darstellen, und 2. haben wir versucht die verschiedenen Si-haltigen Verbindungen synthetisch herzustellen, bzw. haben

wir Reaktionen zwischen Si und organischen Verbindungen untersucht, wobei wir niedrigmolekulare Ausgangsstoffe herstellen und ihr Verhalten beim Polymerisieren zu höhermolekularen Verbindungen ermittelten.

Als Beispiel für die Entstehung siliziumorganischer Verbindungen im Organismus kann man wahrscheinlich die Quarzstaublungen in Silikosefällen und die Asbestosislungen betrachten[5]). Hier entsteht auf Grund der Einatmung von Quarzstaub bzw. freier Kieselsäure oder Asbeststaub eine Bindegewebswucherung, die sich von den normalen Fremdkörperreaktionen im Organismus unterscheidet und nach einem gewissen Zeitraum stets zum Tode führt, wobei sich im Falle der Asbeststaublungen primär die sogenannten Asbestosiskörperchen bildeten, die von einer heftig umstrittenen gelartigen Substanz umgeben waren, von der Beger[1]) nachwies, daß sie stickstoffhaltig sei, während dieses von Siegmund[18]) und Koppenhöfer[13]) bestritten wurde.

Wenn in diesen Fällen, wie wir es als Arbeitshypothese s. Zt. aufgestellt hatten[5]), eine Bildung von organischen Si-Verbindungen stattfand, mußte es möglich sein, diese zu fassen. Wir haben daher Staublungen insbesondere Silikose- und Silikotuberkulose-lungen untersucht und im Gegensatz zu gesunden Lungen aus diesen in der Ätherfraktion Si-Verbindungen erhalten, die neben Cholesterin auch andere Fettbestandteile enthielten. Diese Verbindungen waren nach dem Umfällen im allgemeinen stickstoff-frei. Da Drechsel und Winogradow[3]) s. Z. aus Gänsefedern einen Cholesterinkieselsäureester isoliert hatten, haben wir vergleichsweise auch diese Versuche wiederholt und wiederum Stoffe isoliert, die zwar keine 4-fach mit Cholesterin veresterte Kieselsäure darstellten, aber, wie auch in den Staublungen, Cholesterin neben anderen fettartigen Verbindungen in ätherlöslichem Zustand enthielten.

In der Hoffnung, die Si-Verbindungen leichter zu fassen, haben wir dann versucht, sie aus Blut zu isolieren, in der Annahme, daß das Silizium im Blut[5]) gleichfalls in organischer Bindung vorliegt. Hier zeigte sich aber der Ätherextrakt stets völlig siliziumfrei, und erst in den nachfolgenden Alkoholextraktionen konnte eine Si-haltige Komponente gewonnen werden, die im Tierreich physiologisch unschädlich ist, wie wir an Kaninchen durch Versuche mit Hübner (Jena) prüfen konnten. Dies veranlaßte uns zu der Annahme, daß das Silizium hier entsprechend den phosphorhaltigen Verbindungen esterartig wie in den Phosphatiden oder Lecithinen gebunden war*).

Aus dem Alkoholextrakt ließ sich dann weiterhin eine Si-Komponente mit Äther isolieren und konnte hier im Gegensatz zu der alkohollöslichen Substanz N-frei hergestellt werden, wobei zweifelsohne die Möglichkeit einer Substanzänderung durch Luftzutritt z. B. bei der Umfällung gegeben war.

Für den Fall, daß im Organismus speziell in den Lungen eine spezifische Wechselwirkung der Kieselsäure mit bestimmten Komponenten des Organismus stattfand unter Bildung neuer Verbindungen, bestand die Möglichkeit, diese mit einem Modellversuch wenigstens z. T. zu erfassen.

Wir haben daher mit Quarz bzw. Asbest**) und Blut versucht festzustellen, welche Komponenten aus dem Blut ev. bevorzugt adsorbiert werden und welche Art Reaktionen möglicherweise stattfinden, die zum Aufbau organischer Si-Verbindungen im Organismus führen können.

Außerdem haben wir künstlich mit subkutan gespritzter kolloider Kieselsäure an Kaninchen erzeugte Geschwülste analysiert, die wir vergleichsweise zur Kontrolle unserer eigenen Untersuchungen an Material prüfen konnten, daß uns freundlicherweise von W. Koch***) überlassen wurde.

Experimentell haben wir Quarz von bestimmter Teilchengröße, d. h. also mit definierter Oberfläche mit Blut†) geschüttelt, das überschüssige Blut durch Abtropfen oder Zentrifugieren entfernt und die am Quarz adsorbierten Substanzen nach und nach mit verschiedenen Lösungsmitteln abgelöst[9])[10]).

Die mikroskopische Untersuchung der Quarzteilchen ergab eine spez. Reaktion an Kanten und Ecken der Kriställchen, wobei das adsorbierte Material optisch deutlich von nicht völlig abgetropftem Blut unterschieden werden konnte und so eine wirksame Kontrolle bestand[10]).

---

*) Zur Verwendung kam ein Fabrikpräparat, das sowohl Hornblende als auch Serpentinasbest enthielt.

**) Hern Dr. Koch und dem Pathol. und Gewerbepathol. Institut, Gelsenkirchen, sind wir dafür zu großem Dank verpflichtet.

***) Auf Grund synthetischer Versuche war außerdem festgestellt worden, daß Phosphorpentoxyd in organische Kieselsäureverbindungen eingebaut wird, wobei das P-Atom dem Si-Atom gleichwertig ist.

†) In den Serienversuchen wurde stets Rinderblut verwendet.

Der günstigste Fall, den wir bei einem derartigen Modellversuch mit Quarz bzw. Asbest und Blut überhaupt erwarten konnten, war die selektive Adsorption bestimmter Komponenten am Quarz und Asbest aus dem Blut, der weniger günstige Fall war die Möglichkeit, daß verschiedene gleichartige Komponenten auf der Quarzoberfläche angereichert wurden, der ungünstigste Fall, der glücklicherweise nicht eintrat, hätte darin bestanden, daß die Effekte zu klein waren, um innerhalb einer diskutierbaren Fehlergrenze reproduzierbare Ergebnisse zu geben. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse konnten wir nur Vermutungen anstellen, auf Grund deren eine Wechselwirkung mit Verbindungen zu erwarten waren, die folgende Bestandteile enthielten:

1. Cholesterin (Staublungen und Gänsefedern[5])[9])[11]))
2. Phosphorfreie Lipoidkomponenten (Staublungen, Blut, Gänsefedern[5])[6])[7]))
3. Stickstoff, (Haare, Federn etc. ev. Asbestkörperchen, Si-Verbindungen im Blut[6])[1])[7]))
4. ev. Kohlehydrate, wie sie in pflanzlichen Stoffen gefunden werden.
5. Phosphatidkomponenten (Staublungen[12])) wobei dieser letztere Umstand auf eine Beobachtung an Staublungen zurückgeht, die eine starke Anreicherung von Phosphatiden bei Silikosen feststellte[4]), was auch von uns[9])[8]) an den verschiedenen humanen Silikoseformen bestätigt werden konnte, nachdem es Fallon[4]) an Kaninchen gefunden hatte und Policard[14]) direkt von einer „imprégnation phospho-calcaire" spricht.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen durften wir im Ätherextrakt auf eine spez. Reaktivität schließen, wenn wirklich eine bevorzugte Reaktion z. B. zwischen Lipoidsubstanzen oder Cholesterin und freier Kieselsäure, in diesem Falle in Form von Quarz stattfand. Nachdem sich z. B. auch gezeigt hatte, daß gefettetes Material nicht silikosewirksam bzw. asbestosewirksam[21]) ist, während insbesondere frisch gebrochener Quarz besonders reaktionsfähig war bei der Entstehung von Silikosen (Tab. 1). Diese Tatsache haben wir uns experimentell zu nutze gemacht, um die hiernach zu erwartende stärkere Wechselwirkung der gesuchten Komponenten an frischen Bruchstellen zu erfassen.

Bei den Versuchen mit Quarz und Blut zeigte sich nun tatsächlich im Ätherextrakt eine verhältnismäßig starke Adsorption von Lipoidkomponenten bzw. Cholesterin*) und Fettsäuren, wobei unter Zugrundelegung einer C_{18}-Fettsäure, Cholesterin und Fettsäure in äquimolarem Verhältnis an der Oberfläche des frischgebrochenen Quarzes adsorbiert wurden.

Tabelle 1

Nr.	Vers.	mg aus 100 ccm Blut Cholesterin***)	Fettsäure	nach d. Ausbeute ber. Molekulargew. d. Fettsäure**)	Jodzahl d. f. Sp. 2+3
1.	frisch. Quarz	22,8	17,7	297	
	alter Quarz	15,1			
	Kontr. Bl.	144,6	78,0	210	
2.	frisch. Quarz	13,2	10,1	295	99
	alter Quarz	12,9			
	Kontr. Bl.	122,9	72,5	228	86
3.	frisch. Quarz	17,0	13,5	306	94
	alter Quarz	12,1			
	Kontr. Bl.	115,6	67,4	226	89
4.	frisch. Quarz	17,2	13,0	283	95
	alter Quarz	13,7			
	Kontr. Bl.	112,9	61,0	209	88

nach Versuchen von P. Fahrnlaender

Dabei war der Unterschied zu Quarz mit gealterter Oberfläche durchaus klar und außerhalb jeglicher Fehlergrenze. Eine Nachprüfung der Tatsache, daß wirklich die Quarzoberfläche für die Menge der abgelösten Substanzen verantwortlich ist, ergibt sich aus einem Vergleichsversuch, in dem Quarz in 2 verschiedenen Korngrößen bei gleicher Gewichtsmenge verwandt wurde.

*) Die quantitativen Cholesterinbestimmungen wurden durch die frdl. Hilfe von Dr. med. E. Huth (Kinderklinik der Charité) ermöglicht, der uns das erforderliche Digitonin zu Verfügung stellte, da unsere Vorratsmengen durch Kriegseinwirkungen abhanden gekommen waren.

**) Die Schwankungen des MG der Fettsäure zwischen 283—306 sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf den Umstand zurückzuführen, daß die Trennung in den Versuchen 1—3 erst gemeinsam mit Vers. 4 durchgeführt werden konnten, da wir vorher die dazu benötigten Chemikalien nicht zur Verfügung hatten und infolgedessen mit einer teilweisen Oxydation der ungesättigten Komponenten gerechnet werden mußte.

***) In diesem Wert sind alle mit Digitonin fällbaren Komponenten erfaßt, die gleichzeitig die dem Cholesterin entsprechenden Farbreaktionen ergaben. Die Trennung erfolgte stets mit Digitonin in der Azetonfraktion des ätherlöslichen Methanolextraktes.

Tabelle 2

Vers.	Quarzmenge in g	Korngröße ϕ mm	Berechn. Oberfläche in mm²	Erh. Ausbeute Äther+Methanolfraktion in g	Ausbeute berechn. auf einheitliche Oberfläche b. mittl. Durchm. von 2 mm
a.	300	3,5	1980	0,984	1,699 g
b.	300	2,0	3440	1,698	1,698 g

nach Versuchen von P. Fahrnlaender

Außer mit Quarz wurden die gleichen Untersuchungen mit Asbest durchgeführt, wobei sich in den Alkoholextrakten eine gewisse Konstanz zeigte, die nur durch die jeweilige aktive Oberfläche des Quarzes bzw. Asbestes bestimmt wurde (Tab. 3a u. 3b).

Tabelle 3a

Nr.	Vers.	Gereinigter Methanolextrakt	Eiweis bzw. Albumin	P-haltiger Äthanolextrakt
1*)	Quarz frisch	56,5 mg	27,2 mg	47,4 mg
	Kontr. Bl.	185,3 „	606,4 „	305,6 „
2*)	Quarz frisch	56,4 mg	23,1 mg	49,7 mg
	Kontr. Bl.	184,4 „	611,5 „	342,0 „
3*)	Quarz frisch	61,4 mg	30,5 mg	48,9 mg
	Kontr. Bl.	180,6 „	560,9 „	286,5 „
4*)	Quarz frisch	60,7 mg	32,0 mg	30,3 mg
	Kontr. Bl.	202,6 „	598,5 „	262,4 „

Tabelle 3b

Nr.	Vers.	Gesamtmethanolextrakt	Gerein. Methanolextrakt	P-haltiger Äthanolextrakt	Im Gesamtmethanolextrakt gef. Galaktose**)
1	Asbest⁰)	442,8 mg	257,0 mg	111 mg	
	100 ccm Blut	1358,2 „			
2	Asbest⁰)	170,9 mg	83,3 mg		2,4 mg
	100 ccm Blut	1479,4 „			5,06 „
3	Asbest⁰)	410,4 mg	168,7 mg	101 mg	6,6 mg
	100 ccm Blut	1318,0 „			11,4 „
	Restblut vom Asbest	911,5 „			5,0 „

Die nähere Untersuchung ergab in den Quarzmethanolextrakten eine ungewöhnlich große Menge von freiem, nicht verestertem Cholesterin, verglichen mit dem Kontrollblut und gealtertem Quarz (Tab. 4). Dagegen war im Methanolextrakt der Asbestversuche kein Cholesterin nachzuweisen. Im Methanolextrakt der am Asbest adsorbierten Blutkomponenten wurde aber eine Kohlehydrat-Komponente gefunden, die etwa die Hälfte der jeweils insgesamt in der Blutmenge vorhandene Galaktose enthielt. Es wurde hierzu in einem Kontrollversuch mit Blut die Gesamtmenge der in den Methanolextrakt gehenden Galaktose bestimmt, dann die vom mit Blut behandelten Asbest extrahierte Menge und schließlich die in dem vom Asbest abgegossenen Blut vorhandene restliche Galaktose bestimmt (Tab. 3b).

Tabelle 4

Vers.	Cholesterin*) aus Methanolextrakt. in mg 1	2	3	Ester bzw. acetonunlösliche Verbindungen d. Äther-Methanolextraktes in mg a	b	c
frisch gebr. Quarz	223	205	215	41	36	81
gealterter Quarz	91	112	79	234	202	128
Kontrollblut	186	70	62	303	180	252

nach Versuchen von P. Fahrnlaender

In den Quarzversuchen wurde Galaktose durch Ablösen mit heißem C_2H_5OH von W. Engel nachgewiesen, nachdem sich eine Reaktion mit galaktosehaltigen Komponenten als nahezu sicher erwiesen hatte.

In den künstlich mit subkutan gespritzter kolloider Kieselsäure an Kaninchen erzeugten Geschwülsten hatten wir nämlich Zucker gefunden, außerdem bestand etwa $^1/_7$ der Geschwulst aus Komponenten, die mit Äther, Methanol, Äthanol und Chloroform extrahiert werden konnten. Sie enthielten wieder einen gewissen Prozentsatz Cholesterin. Die Hauptsubstanzmenge war jedoch in den genannten Lösungsmitteln unlöslich. Fand aber ein kurzer Aufschluß der Geschwulstsubstanz statt und zwar mit NaOH/Methanol, einem Lösungsmittel, das sich nach unseren Erfahrungen in der Chemie der Si-organischen Verbindungen besonders bewährt hatte**), so konnte etwas mehr als

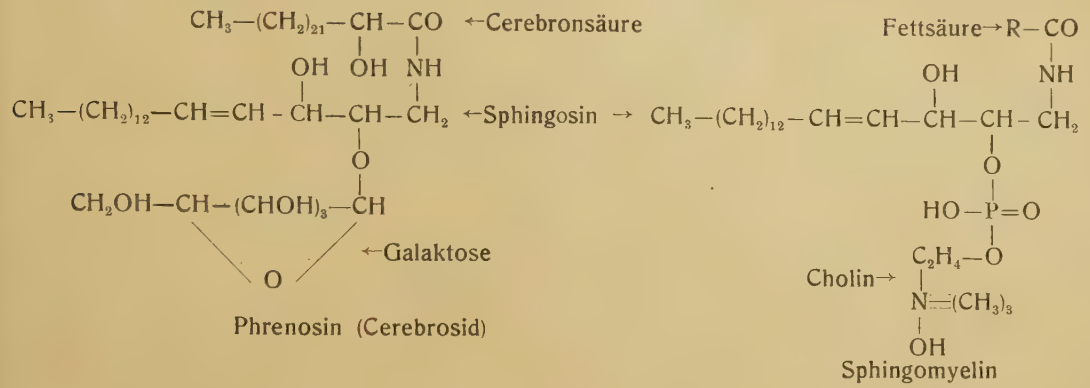
*) nach Versuchen von P. Fahrnlaender

⁰) zur Verwendung kam ein Fabrikpräparat, das sowohl Hornblende als auch Serpentinasbest enthielt.

**) nach Bestimmungen von W. Engel: Smp. des Osazons aus Alkohol 193—195⁰, aus H_2O 188⁰.

*) In diesem Wert sind alle, mit Digitonin fällbaren Komponenten erfaßt, die gleichzeitig die dem Cholesterin entsprechenden Farbreaktionen ergaben. Die Trennung erfolgt stets mit Digitonin in der Azetonfraktion des ätherlöslichen Methanolextraktes.

**) Insbesondere auch beim Aufschluß Si-haltiger Naturstoffe.



1/3 der Gesamtmenge der Substanz mit Alkohol in Lösung gebracht werden, wobei im Alkoholextrakt Kohlehydrate nachweisbar waren, die sich klebrig und leimartig verhielten und Saponinreaktionen zeigten.

Die Zuckerkomponente der Geschwulstsubstanz bestand ausschließlich aus Galaktose*) und wurde ebenso wie im Quarzversuch erst im Äthanolextrakt gefunden.

Diese Befunde sind nun geeignet, nicht nur die s. Zt. aufgestellte Arbeitshypothese[5]) zu beweisen, sondern darüber hinaus eine ganze Anzahl von Erscheinungen zu erklären.

Der Saponincharakter von nahezu 1/3 der Geschwulstsubstanz weist im Hinblick auf die von uns s. Zt. aufgestellte Vermutung daraufhin, daß das Cholesterin in der Silikosefrage mit der entgiftenden Eigenschaft des Cholesterins gegenüber Verbindungen mit Saponincharakter in engem Zusammenhang steht.

Derartige Verbindungen, die alle von uns in den verschiedenen Untersuchungen gefundenen Bestandteile enthalten, sind in einem Komplex vorhanden, dem Protagon, der jahrelang Gegenstand umstrittener Untersuchungen war[19])[2]) zuzüglich der bis jetzt noch nicht erwähnten, speziell in den Vogelfeldern enthaltenen S-haltigen Komponenten**). Die für uns auf Grund der bisher gemachten Ausführungen wichtigsten Bestandteile sind daher neben dem Cholesterin und den Cholesterinestern die Sphingomyeline[19]) als phosphorhaltige Komponente und insbesondere die Cerebroside[19]) als galaktosehaltige Verbindungen.

*) Nach W. Grassmann u. H. Schleich[4]) ist Galaktose als eine Kohlehydratkomponente des Kollagens zu betrachten.

**) Quantitative Angaben über die Ca und Cystinschwefelverbindungen sollen zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Eine Reaktion des Quarzes bzw. Asbestes scheint primär eine Art Fremdkörperreaktion mit gestörtem Mechanismus, d. h. anormaler Spaltung der Komponenten zu sein, die sonst in regulierter Form bei Fremdkörperreaktionen einzutreten pflegen, denn die auf die Galaktoside zurückgehende Bildung von Substanzen mit gummiartigen Eigenschaften, wie wir sie sowohl aus Silikoselungen, wie auch aus künstlichen Kieselsäuregeschwülsten isolieren konnten, erinnert an das Gummiparenchym oder die Gummosis, pathologische Veränderungen, wie sie in Pflanzen auftreten. Ein entscheidender Unterschied besteht allerdings insofern, als es uns bisher nicht gelungen ist, die bei Pflanzen in diesem Zusammenhang meistens vorhandenen Pentosane in unseren bisherigen Untersuchungen nachzuweisen, weswegen wir auch eine ganze Gruppe von Verbindungen von vornherein als für die Primärreaktion verantwortlich aus unseren Betrachtungen ausschließen mußten.

Die äquimolaren Mengen von Cholesterin und Fettsäure mit C_{18}-Atomen in der primären Ätherfraktion spricht sehr für eine Esterspaltung auf der Basis des Säureaustausches, hierfür spricht insbesondere auch die Tatsache, daß die Säuren eine hohe Jodzahl besitzen (Cholesterinester enthalten meist ungesättigte Säuren) und die nahe Beziehung dieser C_{18}-Säuren zu der Tuberkulostearinsäure*). Daß diesem Säurecharakter eine spezifische Bedeutung zukommt, ist schon von Wiesinger[22]) vermutet und von King, Gilchrist und Rae[12]), sowie Policard[15])[16]) experimentell im Tierversuch gezeigt worden.

Wie die Wechselwirkung der Kieselsäure im Einzelnen mit diesen Verbindungen er-

*) Etwa 70% der schweren Silikosen sind mit Tuberkulose verbunden.

folgt, muß späteren Berichten vorbehalten werden, doch kann schon jetzt neben der Beachtung, die den Cholesterinkomponenten*) gebührt, anhand der Versuche mit synthetischen Verbindungen auf die Bedeutung der Aminoalkohole in Verbindung mit Galaktose hingewiesen werden, die auch für den N-Gehalt und Eiweißcharakter neben den gefundenen Albuminen in den Substanzen der tierischen und humanen Extrakte verantwortlich sind.

Sicher ist jedoch insbesondere auch auf Grund der Tierversuche von Policard[15][16]), der vergleichsweise reines Silizium**) an Stelle von SiO_2-Komponenten verwandte, daß der Säurecharakter der Kieselsäure bei den pathologischen Erscheinungen der Silikose und Asbestose eine entscheidende Rolle spielt, wenn auch in etwas abgewandeltem Sinn, als es s. Zt. von Wiesinger[22]) vermutet wurde.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann daher gesagt werden: In den untersuchten menschlichen und tierischen Substanzen, z. B. Staublungen, Blut, Vogelfedern und künstlich mit kolloidaler Kieselsäure erzeugten Geschwülsten, wurde das Silizium in Verbindung mit Lipoidsubstanzen und Cholesterin gefunden. In allen Fällen wurde bisher als einzige anwesende Kohlehydratkomponente Galaktose in Verbindung mit Silizium gefunden.

Im Falle der Geschwulstsubstanzen zeigte die Galaktosekomponente nach dem Aufschluß Saponincharakter[5]).

Alle gefundenen Komponenten der verschiedenen Stoffe in Verbindung mit der Kieselsäure erwiesen sich als Spaltstücke der Bestandteile des sogen. Protagons.

Die gefundene Eiweißkomponente in den Extrakten der angeführten Quarz- und Asbestversuche sowie in den Geschwulstextrakten bestand vorwiegend aus Albumin.

Literaturverzeichnis

[1]) P. J. Beger, med. Klin. **37/38,** 22 (1934).
[2]) W. R. Bloor, Biochemistry of the Fatty acids **1943,** 19.
[3]) E. Drechsel, Zbl. Physiol. **11,** 361 (1897).
[4]) J. T. Fallon, The Canadian Med. Assoc. J. **36,** 223—28 (1937).
[4a]) W. Grassmann u. H. Schleich, II. Mitt. Bio. Z. **277,** 320 (1935); **194,** 95 (1937).
[5]) Luise Holzapfel, IV. Mitt. Arbeitsmedizin **21** (1943).
[6]) Luise Holzapfel, VI. Mitt. Naturw. **31,** 386 (1943).
[7]) Luise Holzapfel, VII. Mitt. Staub Heft **21,** (1944).
[8]) Luise Holzapfel, VIII. Mitt. Naturw. **34,** 189 (1947).
[9]) Luise Holzapfel u. P. Fahrnlaender, XII. Mitt. Naturw. **35,** 314 (1948).
[10]) Luise Holzapfel u. W. Engel, XIII. Mitt. Naturw. **36,** 252 (1949).
[11]) Luise Holzapfel u. W. Engel, XIV. Mitt. Naturw. **36,** 375 (1949).
[12]) E. J. King, U. Gilchrist u. Rae, J. Path. a. Bacteriol. **59,** 324 (1947).
[13]) G. F. Koppenhöfer, Virchows Arch. **297,** 271—304 (1936).
[14]) A. Policard, La Presse Medicale **19,** 213 (1947).
[15]) A. Policard, Experientia **4,** 3 (1948).
[16]) A. Policard, Comptes, rend. des. seances de al Soc. de biologie **142,** 652 (1948).
[17]) Schulz, Pflügers Arch. **84,** 85 (1901).
[18]) H. Siegmund, Ärztl. Sachverst.-Ztg. **21,** 285—289 (1934).
[19]) H. Thierfelder u. E. Klenk, Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide (Berlin 1930).
[20]) A. Vichoever u. S. V. Prusky, Amer. J. Pharmacy **110,** 101 (1938).
[21]) H. Wedler, Klinik d. Lungenasbestose (Leipzig 1939).
[22]) Wiesinger, Wien. Mschr. Unfallheilk. **48,** 241—247 (1941).

*) Mit Digitonin fällbare Substanzen.
**) Mit reinem Siliciumstaub konnten im Tierversuch keine Silikosen erzeugt werden.

Diskussionsbemerkungen:

H. Gessner (Zürich) gratuliert Frl. Holzapfel zu ihren schönen Arbeiten und stellt fest, daß hier ein Sektor im Komplex der Silikoseprobleme bearbeitet wird, welcher im Rahmen der Zürcher Arbeitsgemeinschaft für die Erforschung und Bekämpfung der Silikose in der Schweiz bis jetzt noch nicht in Angriff genommen worden ist.

Es stellen sich sofort eine Reihe Fragen, so diejenige nach der Natur der adsorptionsfähigen Quarzoberflächen und der in Lösung gehenden Kieselsäurekomplexe, welche durch weitere Forschungsarbeiten aufgeklärt werden müssen.

R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.). Auch unsere (bisher unveröffentlichten) Untersuchungen sprechen dafür, daß der mehr oder weniger aktiven Oberfläche des Quarzteilchens größere Bedeutung zukommt als der chemischen Zusammensetzung des ganzen Teilchens. Frische Bruchflächen mit Lockerstellen sind aktiver als gealterte, deren Gitter ausgeheilt oder deren aktive Stellen durch Fremdstoffe (Verunreinigungen) besetzt sind. Beim Zerkleinern des Quarzes können evtl. lokale Erwärmungen auftreten, die zu Modifikationsänderungen und Hedvall-Effekten führen. Wir erreichen die Inaktivierung der Quarzoberfläche durch Behandeln des Quarzes mit organischen Stoffen, die unauswaschbar an der aktiven Oberfläche gebunden werden und das Teilchen unlöslich und phagozytierbar machen.

Die Adsorption der C_{18}-Fettsäuren an Quarz ist besonders interessant, sie erinnert wieder an die Flotation. Bei der Schwimmaufbereitung ist Quarz zum Schwimmen zu bringen mit Fettsäuren C_{18} und mehr, nicht dagegen mit solchen kürzerer Kette. Phagozytose und Flotation dürften für den Kolloidchemiker noch manche interessanten Ähnlichkeiten haben.

J. L. v. Eichborn (Königstein/Taunus). Als einen Beitrag dazu, wie „aktiv" frische Bruchflächen von Glas sein können, möchte ich erwähnen, daß unter Quecksilber gebrochenes Glas von diesem unter sehr kleinem Randwinkel benetzt wird. Splitter von solchem Glas bilden mit Hg-Tropfen mehrere Tage lang innige „Verbindungen". An Luft gelegen lösten sie sich danach allmählich wieder voneinander. Ich spreche von einem gelegentlichen kurzen Versuch gemeinsam mit H. Dunken zur Nachprüfung einer alten Behauptung von Th. Young, welche zunächst verblüffend auf jeden wirken mag, der mit Hg und „gewöhnlichem Glas" zu tun hatte. Doch dürfte die Verblüffung nicht so groß sein, für den, der mit Hilfe eines „Mac Leod" jemals das Stadium des „Klebvakuums" in seiner Hochvakuumapparatur geprüft hat. Über diese Erscheinung der ausgezeichneten Benetzung von Glasrohrinnenwandungen durch Hg im Vakuum unterhalb etwa 10^{-5} Torr hat G. Haase in Z. techn. Physik **24** (1943) und Kolloid-Z. **114**, 169 (1949) schöne Untersuchungen veröffentlicht.

Es bleibt die Frage, ob diese gute Benetzbarkeit von Glas durch Hg, die bei Zutritt von Luft verschwindet, eine Folge des Fehlens bloßer Gasadsorption oder des Fehlens der Wasserhaut an Glas ist, die von Veith, Z. Physik. Chem. **193** (1944) neuerdings gemessen wurde. In letzterem Fall wäre die gute Benetzbarkeit des Glasbruches durch Hg vielleicht auf sonst von Wasserhaut abgesättigte einzelne, freigelegte Alkalimetallatome zurückzuführen. Diese müßten dann allerdings auch im Klebvakuum innerhalb des Mac Leods bereits ohne Erwärmung der Glaswand wieder frei werden, was wenig wahrscheinlich ist, da ohne „Ausheizen" eine Glasapparatur auch im hohen Vakuum kaum ganz wasserhautfrei wird. Erfolgt die Benetzung der Glaskapillarwand im Mac Leod durch Hg trotz Wasserhaut, so wäre also nur die Luftadsorption bei höheren Drucken ein Hemmnis der guten Benetzung.

Zur Frage etwaigen bevorzugten Sitzes „aktiver Zentren" an Kanten und Ecken gegenüber planen Oberflächenstellen, welcher manchmal erörtert und auch hier in die Debatte geworfen wurde, haben hinsichtlich Metallen Versuche von Erbacher, Z. f. Elektrochem. **53** (1949), mit Metallblechen u. a. gezeigt, daß damit nicht gerechnet zu werden braucht. Meiner Ansicht nach spielt nur die chemische Frische, nicht die Schärfe der Splitter eine Rolle bei unerwartet guter Benetzbarkeit bzw. Adsorption.

L. Holzapfel (Berlin). Daß die frische Oberfläche und zwar im chemischen bzw. physikalisch-chemischen Sinne wesentlich für die Reaktionsfähigkeit ist, war der eigentliche Anlaß für uns in den vorgenannten Versuchen, frischgebrochenen Quarz und gealterten Quarz miteinander zu vergleichen, da wir hier, mit Sicherheit, wenn diese Hypothese stimmte, Unterschiede erwarten durften, was sich ja auch in den experimentellen Ergebnissen eindeutig zeigte. Daß nicht scharfe Kanten oder Ecken an sich wirksam sind, ist schon vor längerer Zeit mit Bezug auf die Silikose von Kettle gezeigt worden.

Die Art der Oberflächenwirksamkeit läßt auf Grund der Versuchsergebnisse vermuten, daß hier der Säurecharakter des Quarzes z. B. für die silikogene Wirksamkeit verantwortlich ist, nicht durch eine Übersäuerung des Lungengewebes, die bereits durch den Kohlensäurepartialdruck bestimmt ist, sondern durch eine „reaktionsfähige" saure Komponente, die z. B. zum Basenaustausch und zur Esterverseifung oder Esterbildung befähigt ist. Bei der Herstellung synthetischer organischer Kieselsäureverbindungen kann man, wie wir in Untersuchungen während des Krieges feststellen konnten, derartige Vorgänge beobachten.

Aus der Abt. für Kolloidchemie, Industriestaube und Abgase an der Eidgen. Materialprüfungsanstalt in Zürich

Einige Ergebnisse von Staubuntersuchungen im Rahmen der Silikoseforschung

Von Hermann Gessner

Mit 15 Abbildungen

Der Verfasser hatte während der letzten Jahre Gelegenheit, im Rahmen seiner Tätigkeit an der E. M. P. A., wie im Zusammenhang mit den Forschungsarbeiten der „Zürcher Arbeitsgemeinschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Silikose in der Schweiz" eine Reihe von Staubuntersuchungen durchzuführen, über deren Ergebnisse im folgenden kurz referiert werden soll, insbesondere soweit, als sie den Kolloidchemiker interessieren dürften[1]).

1. Grundlagen

Als Grundlage jeder erfolgreichen Staubuntersuchung sind zunächst einige Gesetzmäßigkeiten des dispersen Systems „Staub" festzuhalten, die sich aus der Betrachtung des Staubzustandes spontan ergeben, die indessen — soweit Verfasser sieht — eigentlich noch nirgends systematisch zusammengestellt worden sind.

Jeder Staub stellt ein polydisperses, sedimentierendes System dar; in der Praxis kom-

[1]) Es handelt sich im wesentlichen um eine Zusammenfassung von zwei bereits publizierten Arbeiten: H. Geßner, „Die Ergebnisse der Staubuntersuchungen in silikosegefährdeten Betrieben", Vjschr. d. Naturforsch. Ges. in Zürich, Beihefte Nr. 3 u. 4 (1947). Als Sonderdruck herausg. von der E. M. P. A. 1948. H. Geßner, J. R. Rüttner u. H. Bühler, „Zur Bestimmung des Korngrößenbereiches von silikogenem Staub", Schweiz. med. Wschr. **1949**, Nr. 51 u. 52.

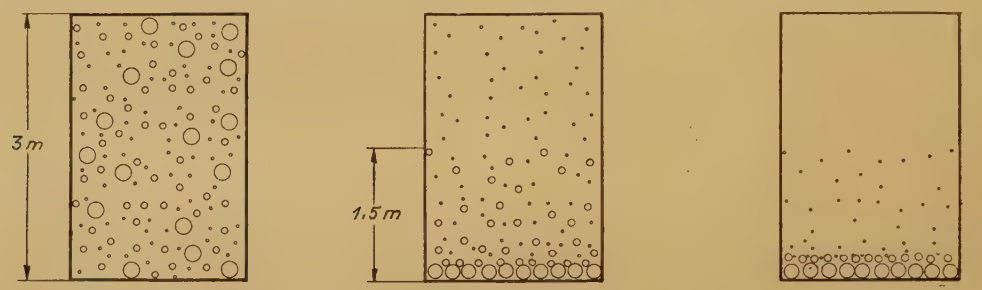
men als weitere den Staubzustand wesentlich bedingende Faktoren dazu die häufig vorhandene dauernde Staubproduktion durch stauberzeugende Maschinen, sowie die Verwirbelung und Verdünnung des Staubes durch die Luftströmungen (natürliche und künstliche Ventilation).

a) Maßgebend für die Sedimentation ist die Fallgeschwindigkeit der in der Luft sedimentierenden Staubteilchen; sie ist durch die bekannte Stokes-Cunninghamsche Fallformel gegeben. Für die Stabilität von technischen Stäuben ist die Tatsache von Bedeutung, daß die bei der mechanischen Bearbeitung von Gesteinen anfallenden feinsten Fraktionen mit Korndurchmessern in der Größenordnung um 1 μ mit Fallgeschwindigkeiten von Millimetern pro Minute sedimentieren, während die Korngröße von 10 μ bereits eine Fallgeschwindigkeit von 0,8 Zentimeter in der Sekunde aufweist und die gröbsten Partikel bis zu 100 μ Korndurchmesser, die in technischen Staubarten häufig auftreten, sehr rasch sedimentieren. Ein Mineralpartikel mit einem ϕ von 100 μ besitzt bereits eine Fallgeschwindigkeit von ca. 50 cm/sec.

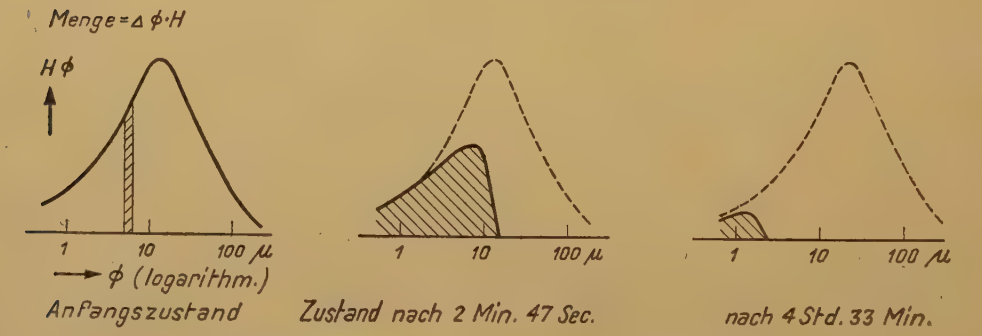
Jeder technische Staub ist als polydisperses System zu betrachten, das infolge der Sedimentation dauernd und relativ rasch Veränderungen erfährt.

b) Die Sedimentation des polydispersen Staubsystems

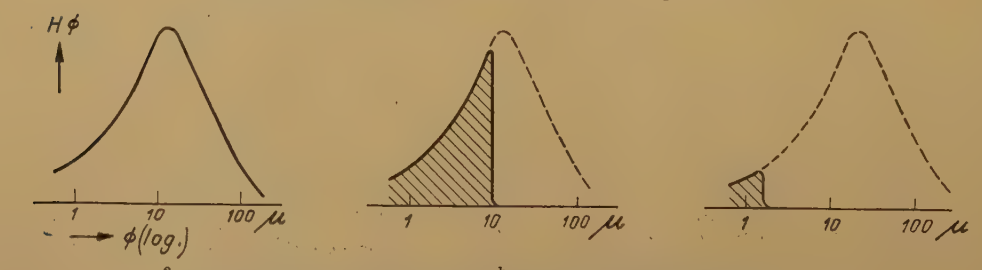
Der Sedimentationsvorgang eines Staubes, welcher im Anfangszustand in einem hohen Raum gleichmäßig verteilt sei, ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.



Schematische Darstellung der Sedimentation



Mittlere Staubkonzentration und Kornverteilung im ganzen Raum



Maßgebende Staubkonzentration und Kornverteilung in Kopfhöhe

Abb. 1 Sedimentation eines Staubes im 3 m hohen Raum

Für die Beurteilung des Staubzustandes in Bezug auf seine Silikosegefährlichkeit ist zu beachten, daß die mittlere Staubkonzentration im ganzen Raum und deren Kornzusammensetzung anders ist, als die maßgebende Konzentration und Kornverteilung in Kopfhöhe des Arbeiters, d. h. dort, wo der Staub eingeatmet wird.

Die Abb. 1 zugrunde gelegte Ausgangsbedingung (gleichmäßige Verteilung des polydispersen Systems im ganzen Raum) ist in der Praxis relativ selten anzutreffen; die Bedingung entspricht etwa dem Zustand nach Sprengschüssen in einem Stollen.

Häufiger liegen die Verhältnisse so, daß durch den Arbeitsprozeß (Bohren, Brechen, Mahlen usw.) ein mehr oder weniger konstanter Staubanfall vorhanden ist. Ein Beispiel für eine derartige Situation zeigt Abb. 2. Der konstante Staubanfall führt zunächst zu einer Anreicherung des Staubes im Raum, gleichzeitig beginnt aber Staub aus dem Raum auszusedimentieren. Für jede Kornfraktion wird nach einer bestimmten Zeit Staubanfall und Staubausscheidung sich die Waage halten, worauf die Konzentration für die betrachtete Fraktion konstant bleibt. Die hierzu benötigte Zeit ist $\frac{H}{V_r}$, d. h. diejenige Zeit, in welcher das Teilchen mit dem Radius r die ganze Raumhöhe zu durchfallen vermag. Die Verhältnisse sind schematisch in den Abb. 3 und 4 für eine Kornfraktion dargestellt; Abb. 5 zeigt die Verhältnisse für das polydisperse System, d. h. für eine bestimmte Kornverteilung des anfallenden Staubes.

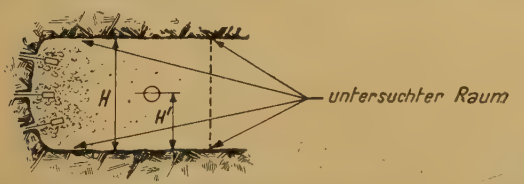


Abb. 2 Beispiel einer Situation mit kontinuierlichem Staubanfall

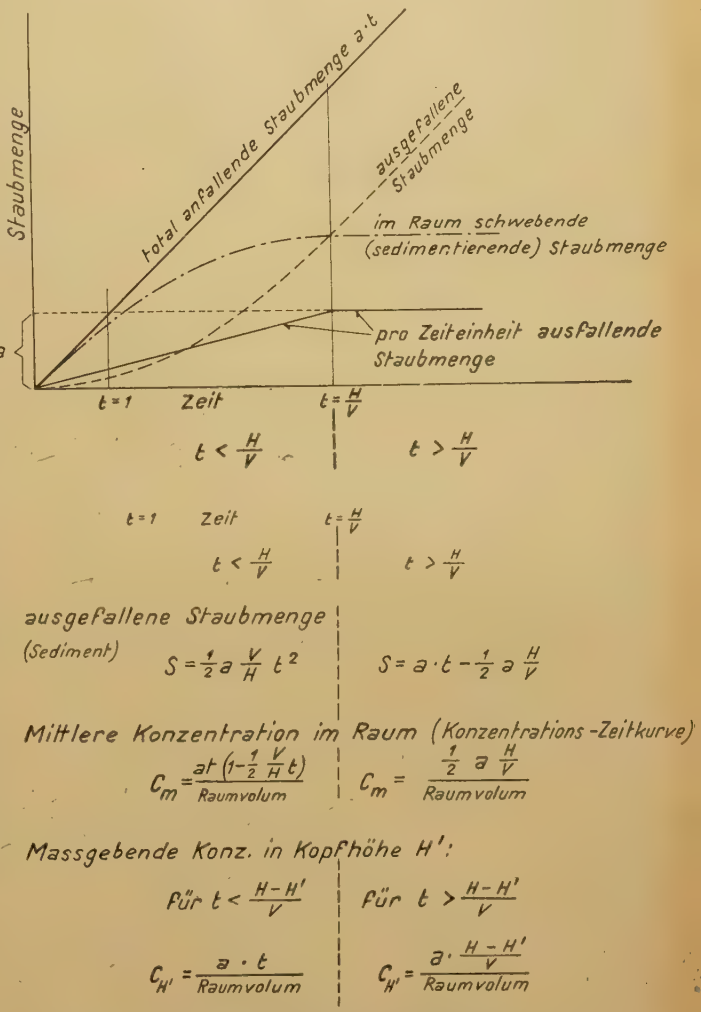


Abb. 4 Graphische Darstellung der verschiedenen Anteile einer Kornfraktion bei kontinuierlichem Staubanfall als Funktion der Zeit

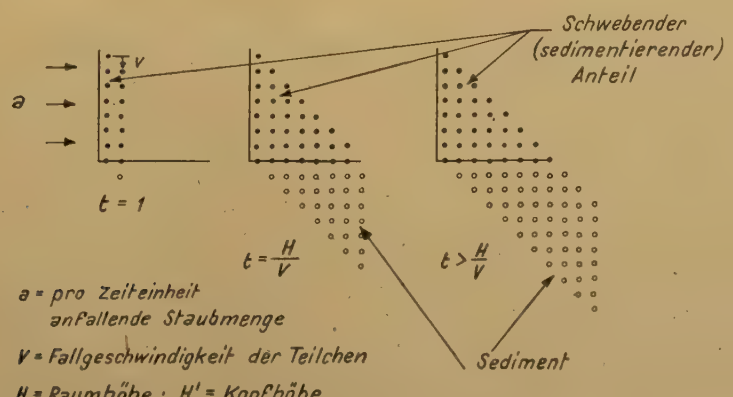


Abb. 3 Schematische Darstellung des Verhaltens einer einzelnen Kornfraktion bei kontinuierlichem Staubfall

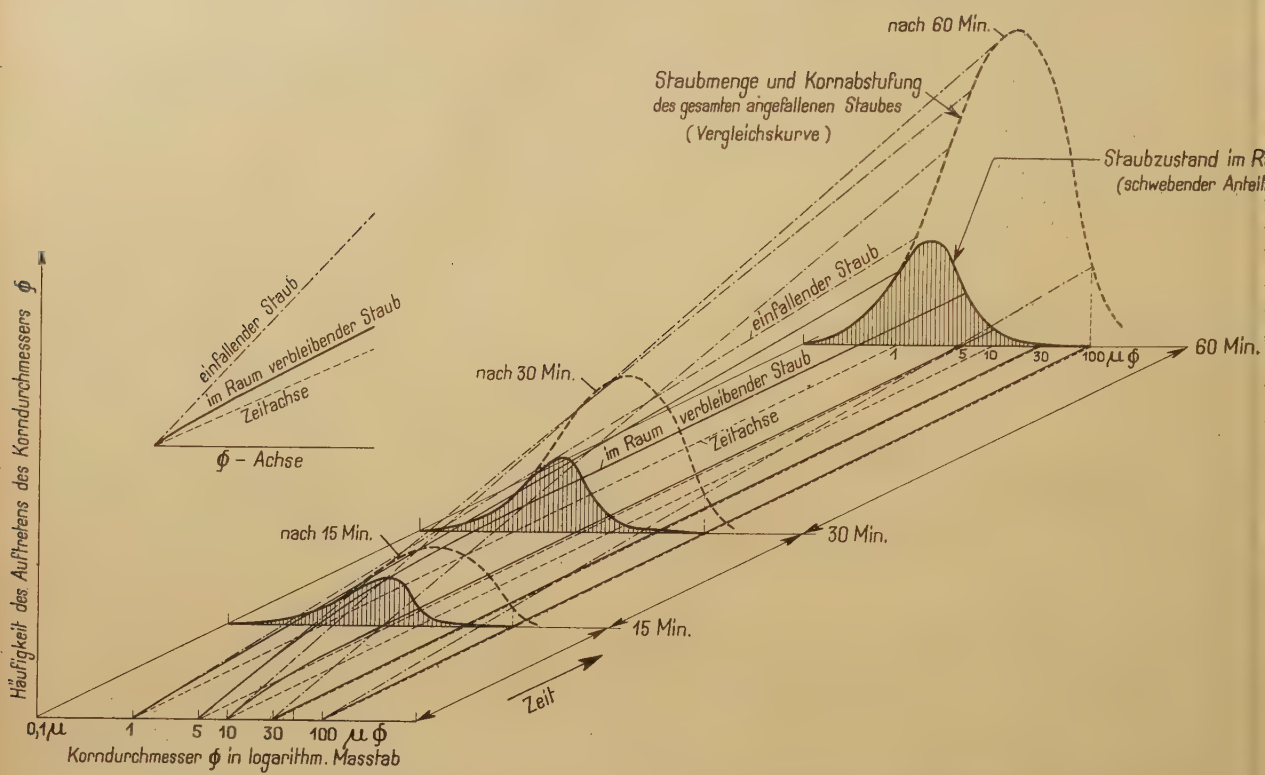


Abb. 5 Veränderung des Staubzustandes bei kontinuierlichem Staubanfall und ungestörter Sedimentation im 3 m hohen Raum

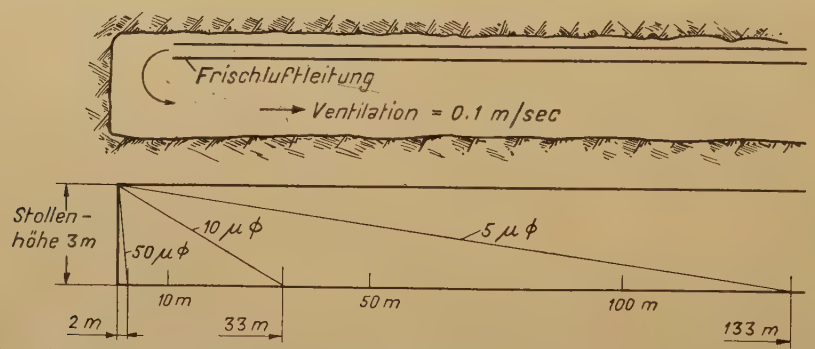


Abb. 6 Sedimentationsbereich verschiedener Korngrößen bei der Belüftung eines 3 m hohen Stollens mit einer Luftgeschwindigkeit von 0,1 m/sec

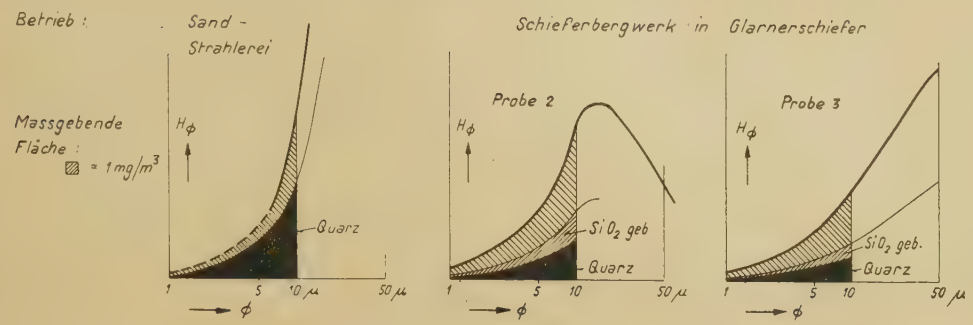
Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß die Konzentration und Kornverteilungskurve für die gröberen Fraktionen rel. rasch konstant werden, während die feineren — und für die Silikose entscheidenden — Fraktionen während immer längeren Zeiten noch eine Anreicherung erfahren.

Die dargestellten Verhältnisse gelten nur für unbelüftete Räume. Im belüfteten Raum erfolgt immer eine Verdünnung und ein Abtransport des anfallenden Staubes; der oben geschilderte Vorgang spielt sich nun in der bewegten Luftmasse ab, er wird von der Luftbewegung überlagert und bei unregelmäßiger (turbulenter) Strömung gestört. Schematisch sind die Verhältnisse für ruhig fließende Luft in Abb. 6 zur Darstellung gebracht.

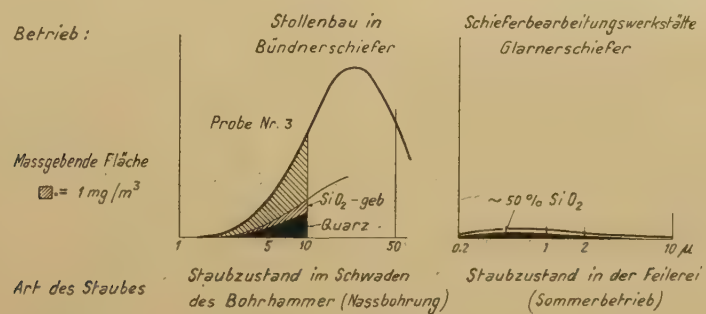
2. Die Ergebnisse von Staubuntersuchungen in Betrieben

Es waren der Staubzustand in einer Anzahl von Betrieben, wo in quarzhaltigem Gestein gebohrt, bzw. quarzhaltiges Material verarbeitet wurde, zu untersuchen und die Resultate kritisch zu vergleichen.

Die Untersuchungen umfaßten zunächst die Aufnahmen der Betriebsbedingungen (orientierende petrographische Untersuchung des gewonnenen oder verar-



Art des Staubes	Staubzustand während des Strahlens	Schwaden beim Bohrhammer (Trockenbohrung)	Schwaden beim Schrämhammer
Gesamtkonzentration	1840 mg/m³	170 mg/m³	192 mg/m³
Häufigster Korn-φ	60 μ	15 μ	60 μ
Teilchenzahl pro cm³	10 000 ÷ 13 000 /cm³	—	8750 /cm³
mittlerer Korn-φ	~ 5 μ	—	2.5 μ
Anteile unter 10 μ φ	37 mg/m³	42.5 mg/m³	30.5 mg/m³
davon SiO_2 total	23 "	19.0 "	13.5 "
freier Quarz	23 "	11.5 "	8.0 "



Art des Staubes	Staubzustand im Schwaden des Bohrhammer (Nassbohrung)	Staubzustand in der Feilerei (Sommerbetrieb)
Gesamtkonzentration	114 mg/m³	~ 4 mg/m³
Häufigster Korn-φ	24 μ	~ 0.5 μ
Teilchenzahl pro cm³	—	25 300 /cm³
mittlerer Korn-φ	—	0.5 μ
Anteile unter 10 μ φ	22 mg/m³	4 mg/m³
davon SiO_2 total	8 "	2 "
Quarz	5.5 "	1.5 "

Abb. 7 Vergleichende Darstellung des Staubzustandes in verschiedenen Betrieben

beiteten Rohmaterials, bzw. des durchfahrenen Gesteins, die Arbeitsbedingungen, Raum- und Belüftungsverhältnisse usw.); das Hauptgewicht lag dann jeweilen auf der Ermittlung der zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten im Betrieb herrschenden Staubkonzentrationen, sowie der Kornverteilungskurve und der chemisch-petrographischen Zusammensetzung der gezogenen Staubproben. Über die verschiedenen Untersuchungsmethoden sollen unten noch einige Angaben gemacht werden (vgl. S. 152).

In Abb. 7 sind die wichtigsten Untersuchungsergebnisse aus 5 Betrieben, die 1947 abgeschlossen waren und bereits an anderer Stelle publiziert sind[1]), graphisch zusammengestellt. Unter Berücksichtigung der Resultate einiger neuerer Untersuchungen lassen sich die in Abb. 7 dargestellten Ergebnisse wie folgt zusammenfassen und kommentieren:

a) Die vergleichende Darstellung erfolgt in Form von Kornverteilungskurven, in welchen der Ordinate die Bedeutung einer Häufigkeit zukommt, mit welcher der

als Abszisse aufgetragene Korndurchmesser im Staubsystem auftritt. Maßgebend ist die Fläche ($y.\Delta x$), welche den zwischen zwei Korndurchmessern x und $(x+\Delta x)$ vorhandenen Kornanteil darstellt. Als Einheit dient die Fläche, welcher 1 mg Staub im Kubikmeter entspricht. Diese Darstellung erlaubt den direkten Vergleich sowohl zwischen den dargestellten Staubkonzentrationen als auch deren Kornzusammensetzung.

b) Die Kornverteilung der untersuchten Staubproben ergibt immer mehr oder weniger ähnlich verlaufende Kurven, die sich häufig der Form Gauss'scher Fehlerverteilungskurven annähern.

Die Gesamtstaubkonzentration, welche durch die ganze unter der Kurve liegende Fläche dargestellt wird, weist in den verschiedenen Betrieben außerordentlich große Unterschiede auf; in den angeführten Beispielen liegt sie zwischen 1840 mg/m³ in der Sandstrahlerei und 4 mg/m³ in der Feilerei. Auch die zu verschiedenen Zeiten im gleichen Betrieb gezogenen Proben ergeben in der Gesamtkonzentration häufig sehr große Streuungen. Die größten Unterschiede sind dabei immer bei den gröberen Kornanteilen festzustellen, welche von den zur Zeit der Probenahme eben herrschenden Betriebsbedingungen abhängig sind.

Die Maxima der Kurven, die in den Zahlenreihen zu Abb. 7 als „häufigster Korndurchmesser" aufgeführt sind, verschieben sich dadurch im gleichen Betrieb oft rasch und können für den allgemeinen Staubzustand in einem Betrieb nicht als besonders charakteristisch angeführt werden. Häufig läßt sich bei der systematischen Untersuchung eines Betriebes über einen ganzen Arbeitstag die in Abb. 5 dargestellte Gesetzmäßigkeit deutlich verfolgen, indem die Anteile an gröberem Korn nach kurzer Zeit konstante Konzentrationen aufweisen (oder häufiger sehr starke Streuungen, die auf Schwankungen in der Intensität der Betriebsbedingungen zurückzuführen sind), während die feineren und feinsten Kornanteile im Verlaufe der Arbeitsperiode deutlich eine ziemlich gleichmäßige Anreicherung erfahren.

Wesentlich geringere Unterschiede als die Gesamtkonzentrationen weisen die Konzentrationen der feineren Anteile in den verschiedenen Betrieben auf. In den in Abb. 7 dargestellten Beispielen sind die Kornverteilungskurven nur bis zu einem Korndurchmesser von 50 μ gezeichnet, die Anteile des feinsten Staubes unter 10 μ ϕ sind besonders hervorgehoben.

In 4 Fällen liegt die Konzentration des Anteiles unter 10 μ ϕ zwischen 22 und 42,5 mg/m³, in einem Fall mit $\sim$ 4 mg/m³ wesentlich darunter. Konzentrationen von 100 und mehr mg/m³ (feiner 10 μ) haben wir bis jetzt relativ selten festgestellt, etwa beim Trockenbohren in nicht oder schlecht belüfteten Stollen.

Die in Abb. 7 ebenfalls aufgeführten „Teilchenzahlen pro Kubikzentimeter" sind durch mikroskopische Auszählung in der Staubzählkammer gewonnen. Die Zweckmäßigkeit der Auszählmethode wird unten noch diskutiert werden. Der aus dem Staubgewicht und der Teilchenzahl errechnete „mittlere Korndurchmesser" ist ein Wert, dessen Bedeutung für vergleichende Untersuchungen zum mindesten problematisch ist. Er erfährt mit den Schwankungen der groben, „ins Gewicht fallenden" Anteile sehr starke Verschiebungen, ohne daß nennenswerte Unterschiede in der Silikosegefährlichkeit eines Staubes vorhanden zu sein brauchen, da diese im wesentlichen durch die feineren Anteile bestimmt ist.

c) Für die Beurteilung eines Staubes im Hinblick auf seine Silikosegefährlichkeit sind grundsätzlich nur die feineren Anteile, welche durch die Atemwege bis in die Lunge gelangen können, zu betrachten. In der früheren Arbeit, aus welcher Abb. 7 entnommen ist, wurden als maßgebende Staubbestandteile die Fraktionen unter 10 μ Korndurchmesser und deren Gehalt an Gesamtkieselsäure und an Quarz zur Bewertung herangezogen. In den Abbildungen sind die Anteile dieser Komponenten dargestellt.

Wenn angenommen wird, daß die Gesamtmenge der Staubfraktion unter 10 μ mit der Atemluft wirklich in die Lunge gelangt und dort verbleibt, so läßt sich natürlich leicht ausrechnen, wieviel Staub ein Arbeiter in den verschiedenen Staubbetrieben im Arbeitsjahr aufnehmen würde. Bei Annahme eines mittleren Atemvolumens von 1,2 m³/Stunde und einem Arbeitsjahr von 2000 Arbeitsstunden würde die Staubaufnahme in den angeführten Staubzuständen 10 bis 100 g/Jahr betragen, die Aufnahme an freier Kieselsäure (Quarz) 3,5 bis 55 g/Jahr.

Die gemachte Annahme erwies sich allerdings später als zu schematisch, da längst nicht mehr der gesamte Anteil der in einem Betriebsstaub enthaltenen Fraktion zwi-

schen 5 und 10 μ in die Lunge gelangt und dort zurückbleibt, vgl. nächsten Abschnitt.

Als Vergleichswert zur praktischen Beurteilung von Staubzuständen in Betrieben erscheint die mittlere Staubkonzentration unter 10 μ Korndurchmesser und deren Kieselsäure- und Quarzgehalt indessen durchaus brauchbar; das bis heute zur Verfügung stehende Material erlaubt aber noch keine Angabe genauer Grenzwerte, welche einen Staub mit Sicherheit einer bestimmten Gefahrenklasse zuordnen ließe.

Kein Zweifel kann darüber bestehen, daß die Ermittlung des Staubzustandes, und zwar des Mittelwertes aus einer größeren Zahl von Stichproben, im Sinne der gemachten Ausführungen als Grundlage für alle weiteren Untersuchungen dienen muß und daß vergleichende Untersuchungen über die Gefährlichkeit verschiedener Mineralien, Gesteine usw. auf gleiche Staubzustände bezogen werden müssen.

3. Untersuchungen über die Korngrößen des abgelagerten Staubes in Lungen verstorbener Silikotiker

Die im letzten Abschnitt angeführte Unsicherheit über die Korngröße der Staubpartikel, welche bei der Atmung in die Lunge gelangen und dort verbleiben, veranlaßte uns, die Staubablagerungen in den Lungen verstorbener Silikotiker zu untersuchen[2]).

Die Isolierung der Staubablagerungen aus dem Lungengewebe wurde in der Weise vorgenommen, daß die zunächst getrockneten, dann durch Extraktion mit Äther und mit Alkohol entfetteten Proben mit H_2O_2 und H_2SO_4 behandelt und die noch verbleibende organische Substanz schließlich mit $KClO_3$ und HNO_3 wegoxydiert wurde[3]).

Die auf diese Weise isolierten H_2SO_4 HNO_3-unlöslichen Mineralbestandteile wurden alsdann der Schlämmanalyse unterworfen.

In Abb. 8 sind die Resultate der Schlämmanalysen einiger dieser Proben dargestellt. Alle bis jetzt erhaltenen Kornverteilungskurven der Staubproben aus Lungen verstorbener Mineure sind durch ein Maximum bei etwa 1 μ Korndurchmesser gekennzeichnet. Das gröbste Korn ist jeweilen bei etwa 20 μ gefunden worden, was mit den mikroskopischen Befunden durchaus übereinstimmt. Zwischen 10 und 20 μ ϕ sind immer nur wenige Prozent festgestellt worden. Der Anteil an feinem Korn unter 0,5 μ ϕ schwankt zwischen 3 und 20%; der Verlauf der Kornverteilungskurven unterhalb 0,5 μ wird unsicher, so daß über die Verteilung der feinsten Staubfraktionen keine bestimmten Aussagen mehr gemacht werden können.

Ein Vergleich der gefundenen Kornverteilungskurven mit der Kornzusammensetzung in Betriebsstäuben zeigt folgendes:

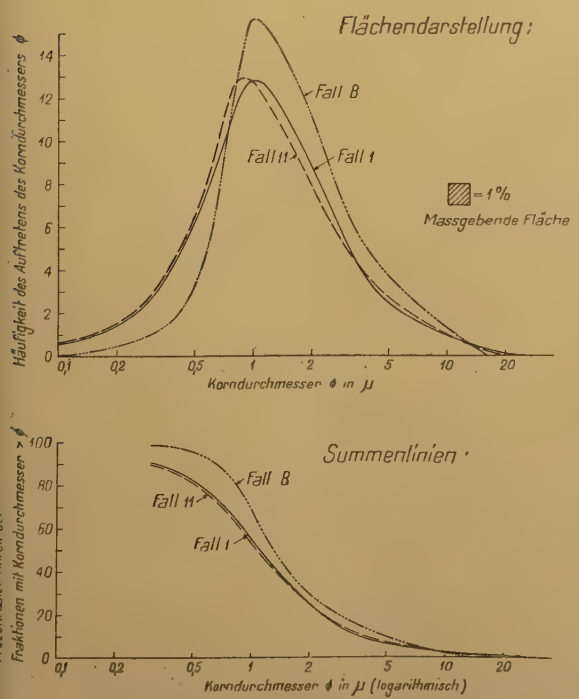


Abb. 8 Kornverteilung in drei aus Lungen verstorbener Silikotiker isolierten Staubproben

[2]) Die Frage nach den Korngrößen des in der Lunge zur Ablagerung gelangenden Staubes ist in der Silikose-Literatur häufig diskutiert worden, es sei an dieser Stelle nur auf einige der wichtigsten Arbeiten verwiesen: W. E. Cooke, J. Hyg. (Brit.) **35**, 207 (1935); L. U. Gardner, Silicosis and Asbestosis, Oxford U. P. 1938; G. F. Koppenhöfer, Arch. Gewerbepath **6**, 18 (1935); vergl. auch Comptes rendus, Internat. Silikose-Konf. 1938, Genf. B. I. T.

Im wesentlichen sind sich alle Autoren darüber einig, daß nur das feinste Korn unterhalb eines kritischen Durchmessers, der in allen Fällen unterhalb 10 μ angenommen wird, silikosegefährlich sei.

[3]) Die Methode lehnt sich an das von L. U. Gardner u. A. J. Redlin, J. Ind. Hyg. (Am.) **24**, 125 (1942) beschriebene Verfahren an. Bei der Behandlung werden naturgemäß die in der Lunge etwa vorhandenen Karbonate zerstört, aber auch an den „säurenlöslichen" Bestandteilen (Silikaten und Quarz) müssen Verluste, die insbesondere à conto der feinsten Anteile gehen, in Kauf genommen werden; vgl. die Originalarbeit Gessner, Rüttner u. Bühler l.c. S. 143.

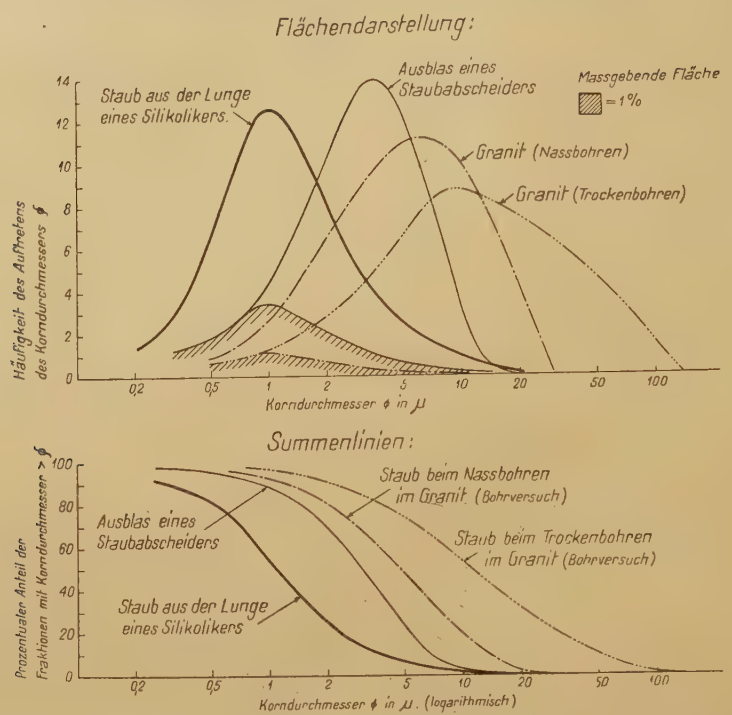


Abb. 9 Vergleich der Kornzusammensetzung des Staubes in der Lunge mit einigen Betriebsstaubarten

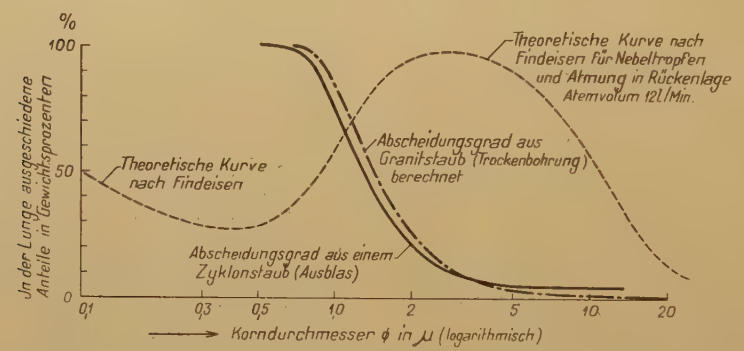


Abb. 10 Abscheidungsgrad des eingeatmeten Staubes in der Lunge in Funktion der Korngröße

Wenn man die festgestellte Kornverteilungskurve der Staubproben aus Lungen derart in die Kornverteilungskurven der Betriebsstäube hineinprojiziert (vgl. Abb. 9), daß die Kurven im Bereich zwischen 0,5 und etwa 0,8 μ aufeinanderfallen, so ergibt sich ein Bild über den Anteil, welcher aus einem Betriebsstaub überhaupt in der Lunge zurückgehalten werden kann. In Abb. 9 ist dieser Anteil durch Schraffen dargestellt. Dies wäre der Fall, wenn alle Anteile des Betriebsstaubes zwischen den Korndurchmessern 0,5 und 0,8 μ quantitativ in die Lunge gelangen und dort zurückbleiben würden. Wie groß dieser Anteil in Wirklichkeit ist, läßt sich aus den Untersuchungen nicht feststellen.

Der Vergleich zeigt aber, daß der in der Lunge verbleibende Anteil mit zunehmender Korngröße zunächst relativ und über 1 μ ϕ (dem Maximum der Kornverteilungskurven des Staubes aus Lungen) auch absolut immer kleiner wird. Das Verhältnis zwischen dem im Betriebsstaub enthaltenen Staubanteil zu dem in der Lunge gefundenen Anteil kann als Abscheidungsgrad aufgefaßt werden. Er ist für die verschiedenen Korngrößen in Abb. 10 zur Darstellung gebracht. Der Abscheidungsgrad der Partikel von 1 μ ϕ liegt (bei den untersuchten Fällen!) zwischen 75 und 80%, während die 2 μ großen Teilchen nur noch zu etwa 20% abgeschieden worden sind.

Über die Abscheidung der Anteile unter 0,5 μ können keine bestimmten Angaben gemacht werden, da der Kurvenlauf unterhalb 0,5 μ unsicher wird.

Auf Grund theoretischer Überlegungen muß erwartet werden, daß mit der Abnahme des Korndurchmessers zunächst eine Verminderung des Abscheidungsgrades eintritt, da die Trägheit und Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen so klein wird, daß in den Lungenbläschen nicht mehr alle Teilchen auf die Alveolarwände ausgeschleudert werden oder aussedimentieren und ein Teil mit der Ausatmungsluft wieder aus der Lunge weggeführt wird. Mit der weiteren Abnahme der Teilchengröße ist dann wiederum eine Zunahme des Abscheidungsgrades zu erwarten, da die Brownsche Bewegung wirksam wird und ein immer größerer Anteil der Teilchen auf die Alveolarwände prallt. Die „mittlere Verschiebung" eines Aerosolteilchens von 0,05 μ ϕ infolge der Brownschen Bewegung beträgt ungefähr 50 μ pro $\sqrt{\text{sec}}$, entspricht also bereits dem Radius eines Lungenbläschens.

W. Findeisen[4]) hat die Verhältnisse für die Inhalation von Wassernebeln durchgerechnet. In Fig. 10 ist das Resultat aus der Rechnung für den in der Lunge zurückbleibenden Anteil eingetragen. Die Kurve liegt um ein beträchtliches Stück rechts von unseren experimentell ermittelten Werten, also im Bereich größerer Korndurchmesser. Die Abweichung entspricht durchaus den verschiedenen Bedingungen; Findeisen hat seiner Rechnung die Verhältnisse für Wassertropfen und für den in Rückenlage atmenden Menschen mit einem Atemvolumen von 0,72 m³/Stunde zu Grunde gelegt, während es sich bei unsern Kurven um Mineralpartikel mit einem 2,6—2,7 mal größeren spez. Gew. und die intensivere Atemtätigkeit des in aufrechter Stellung arbeitenden Mineurs handelt. Sowohl das größere spez. Gew. wie das größere Atemvolumen führen dazu, daß die gröberen Partikel bereits in den oberen Atemwegen abgelagert werden, während wesentlich feinere Anteile in die Lunge gelangen und dort zurückgehalten werden als unter den von Findeisen angenommenen Bedingungen.

Die Partikel unter 0,5 μ spielen wahrscheinlich für die Silikosen, die — wie in den untersuchten Fällen — durch Bohrstaub und ähnliche Staubarten erzeugt werden, eine untergeordnete Rolle, da der Anteil unter 0,5 μ ϕ in diesen Staubarten immer nur sehr klein ist; von entscheidender Bedeutung wird die Frage des Verhaltens dieser Korngrößen indessen für Rauchsysteme (Schweißereirauch und dgl.), deren Kornzusammensetzung wesentlich feiner ist und wahrscheinlich mit dem Hauptanteil unter 0,5 μ ϕ liegt.

Einige Schlußfolgerungen aus dem erhaltenen Befund

a) Für den Mediziner ergibt sich eine Bestätigung der von zahlreichen Autoren*) schon ausgesprochenen Annahme, daß für die Entstehung der Silikose die Korngrößen unter 5 μ zu gelten haben, da größere Partikel bis zu etwa 20 μ ϕ nur noch in sehr geringen Mengen und gröbere Anteile überhaupt nicht mehr in die Lunge gelangen.

Die Frage, welche Korngröße unter 5 μ, in gleichen Mengen in die Lunge aufgenommen, als am schädlichsten anzusprechen sei, ist durchaus nicht abgeklärt. Es liegt allerdings nahe, mit zunehmender Kornfeinheit eine zunehmende, jedenfalls rascher eintretende Wirkung zu erwarten, da mit abnehmender Korngröße die spezifische Oberfläche und damit die Adsorptionsfähigkeit zunimmt und zweifellos auch die Löslichkeitsverhältnisse Veränderungen erfahren. Daß die primären Prozesse, die zur Silikose führen, von den Oberflächen der abgelagerten Partikel ausgehen und in irgend einer Weise mit der Einstellung des chemischen Gleichgewichtes zwischen der Quarzoberfläche (bzw. Silikatoberfläche) und der umgebenden Gewebsflüssigkeit zusammenhängen, scheint uns gegeben[5]).

b) Für den mit Staubuntersuchungen im Zusammenhang mit der Silikose beauftragten Techniker stellt sich die Forderung, den Staubzustand, Konzentration und Kornabstufung, sowie deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung) der feinsten Anteile einwandfrei zu ermitteln.

Auf einige mit dieser Forderung zusammenhängende Fragen wird unten noch eingegangen.

[4]) W. Findeisen, Pflügers Arch. **236**, 367 (1935).

*) vgl. Fußnote S. 149.

[5]) Es sei an dieser Stelle auch auf die Untersuchungen von Holzapfel, L. Holzapfel u. P. Fahrnländer, Naturw. **35**, 314 (1948); L. Holzapfel u. W. Engel, Naturw. **36**, 252 (1949), hingewiesen.

c) Für die Staubbekämpfung tritt klar zu Tage, daß an erster Stelle die feinsten, lange schwebenden Staubanteile aus der Atemluft entfernt werden müssen.

Die Forderung kann am ehesten durch zweckmäßig angeordnete Ventilationsanlagen erfüllt werden, während die quantitative Abscheidung der Anteile unter 5 μ ϕ in Staubabscheidern irgendwelcher Konstruktion heute noch selten erreicht wird.

4. Einige Bemerkungen zur Technik der Staubuntersuchung

Jede exakte Staubuntersuchung hat die Konzentration, Kornverteilung und chemisch-mineralogische Zusammensetzung des maßgebenden Staubzustandes zu erfassen. Die Forderung zwingt dazu, den Staubanteil aus einem größeren, gemessenen Luftvolum (in der Größenordnung von m³), das über längere Zeiten (Stunden) angesaugt wird, in der Weise zu isolieren, daß das Material nachher der Untersuchung zugeführt werden kann.

Die Entnahme einzelner kleiner Staubproben (cm³ oder Liter) in Staubzählkammern ergibt nur sehr kleine Stichproben aus einem sowohl im ganzen Raum wie über die Zeit sehr starken Schwankungen unterworfenen System: auf die Auswertung von Staubzählungen kommen wir unten zurück.

Von den zur Verfügung stehenden optischen Methoden ergibt die Nephelometrie nur sehr schwer auswertbare Relativwerte, während die Anwendung des Ultramikroskopes in industriellen Betrieben und unter Tag praktisch kaum in Frage kommt.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben sich folgende Methoden bewährt:

a) Die Staubprobenahme erfolgt durch Ansaugen einer größeren, vermittels Meßblenden gemessenen Luftmenge durch ein vorgewogenes Filter, auf welchem die Staubpartikel aufgefangen werden (Abb. 11). Als Filter werden in der Regel gewöhnliche quantitative Weißbandfilter benützt, welche vor und nach der Probenahme mit

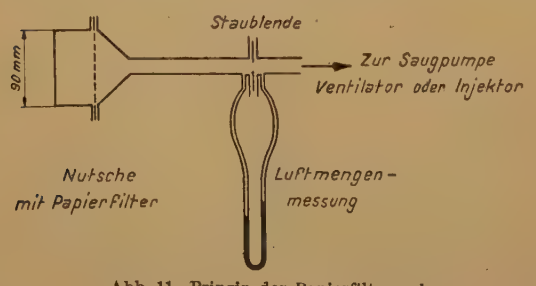


Abb. 11 Prinzip der Papierfilterprobe

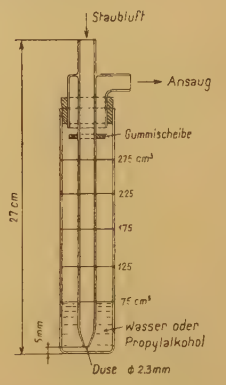


Abb. 12 Impinger (Bureau of Mines, USA)

einer bestimmten Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht gewogen werden. Bei sehr kleinen Proben werden die Filter vorsichtig verascht und das Aschegewicht als maßgebend notiert.

Für gewisse Untersuchungen sind lösliche Filter, die man sich aus Kunstwachs B 1 (Ciba) selbst herstellt, recht geeignet[6]). Die unlösliche Staubprobe kann alsdann leicht isoliert werden.

Ein weiteres gut arbeitendes Gerät zur Gewinnung größerer Staubproben ist auch der sogen. Impinger (Aufprallgerät), wie er vom Bureau of Mines (Pittsbourgh, PA-USA) entwickelt worden ist[7]), vgl. Abb. 12. Die staubhaltige Luft wird vermittels eines Druckluftinjektors mit großer Geschwindigkeit angesaugt und durch die Düse gegen den Boden des zylindrischen Sammelgefäßes geleitet, wo die Staubpartikel aufprallen und in der im Gefäß befindlichen Flüssigkeit (Wasser oder Propylalkohol) suspendiert werden.

b) Die Ermittlung der Kornzusammensetzung kann mit irgend einer der bekannten Methoden der Schlämmanalyse durchgeführt werden, sofern genügend Material zur Verfügung steht. Als recht zweckmäßig haben sich die Pipettmethoden erwiesen; kleine, nach dem Vorschlage von

[6]) Die Methode ist von Avy und Raillière beschrieben worden; Comptes rendus de l'académie des Sciences de Paris, No. **27**, 605 (1943).

Kunstwachs B 1 ist ein chloriertes Naphtalin, löslich in Äther und Benzol, aus Äther-Alkohol-Lösungen faserförmig auskristallisierend; die ausgeschiedenen Fasern werden auf einem Drahtsieb abgenutscht und dienen getrocknet und gewogen als Filter.

[7]) L. Greenburg u. G. W. Smith, U.S. Bur. Mines, R. J. 2392 (1922); T. Hatch, H. Warren u. P. Drinker, J. Ind. Hyg. (Am.) **14**, 301 (1932); **15**, 41 (1933), vergl. auch P. Drinker u. T. Hatch, Industrial Dust, New York und London 1936; G. E. Brown u. H. H. Schrenk, Bur. of Mines, J. C. 7026 (1938).

Abb. 13 Schlämmapparat zur Untersuchung kleiner Proben Gesamtansicht

Andreasen[8]) konstruierte Apparate von 100 cm³ Inhalt erlauben die Untersuchung von Proben bis etwa 0,2 g.

Für die Untersuchung sehr kleiner Proben, um und unter 100 mg, wie sie bei Staubuntersuchungen die Regel bilden, wurde der in Abb. 13 u. 14 dargestellte kleine Schlämmapparat entwickelt[9]).

Die isolierte und zur Schlämmanalyse vorbereitete, in Wasser suspendierte Staubprobe wird bei geschlossenem oberen Hahn in das Einfüllrohr gebracht und durch Öffnen des Hahns der in der Hahnbohrung und im Sedimentierrohr befindlichen schwereren Flüssigkeit (Harnstofflösung) überschichtet (vgl. Abb. 13). Nach der Sedimentation der gröbsten Fraktion durch das Sedimentierrohr in den im untern Hahn befindlichen Auffangnapf wird der Hahn um 180° gedreht und der sedimentierte Anteil in ein Becherglas gespült, während nun die zweitgröbste Fraktion in den nach oben gerichteten zweiten Auffangnapf sedimentiert. Die Operation wird wiederholt, die letzte (feinste) Fraktion wird durch Ablassen der gesamten im Apparat befindlichen Flüssigkeitsmenge erhalten.

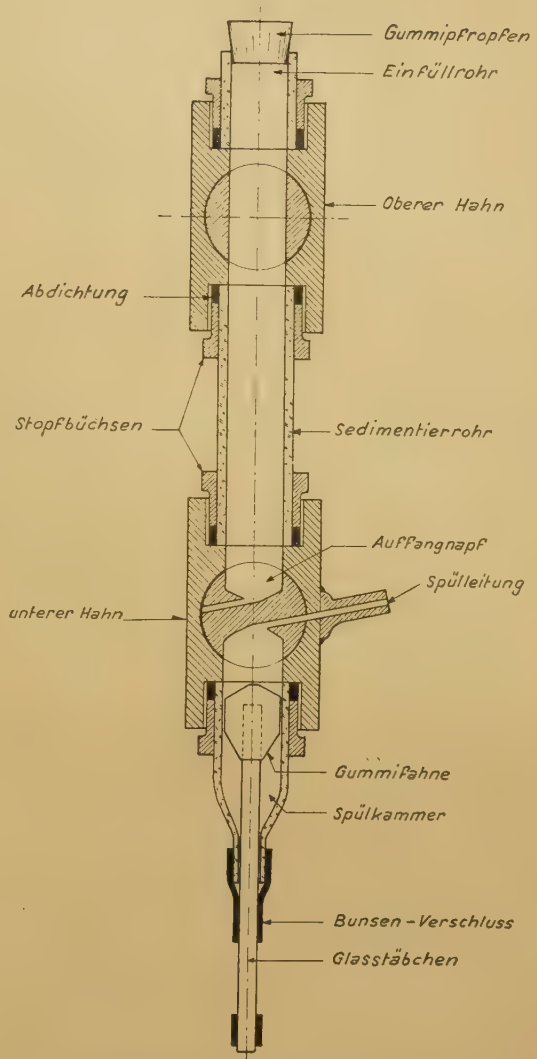


Abb. 14 Schlämmapparat zur Untersuchung kleinster Proben (Längsschnitt, Maßstab 1 : 2)

Die Erfahrungen mit der Apparatur sind recht gut; die Genauigkeit ist im Hinblick auf die sehr geringen zur Verfügung stehenden Mengen mit einer mittleren Streuung von 5—10% der erhaltenen Einzelwerte durchaus befriedigend.

c) Auszählverfahren

Es ist im besonderen in den USA. üblich, technische Staubarten durch Angabe der Staubteilchenzahl pro Volumeinheit (Millionen pro Kubikfuß (28,4 Liter)) zu charakterisieren und die Kontrolle über die Staubbedingungen in technischen Betrieben in einfacher Weise durch eine Standard-Zähl-

[8]) A. H. M. Andreasen u. J. J. V. Lundberg, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **11**, 249 (1930).
[9]) H. Gessner u. H. Bühler, Vjschr. der Naturforsch. Ges. Zürich, Beihefte 3 u. 4, S. 68, **1947**.

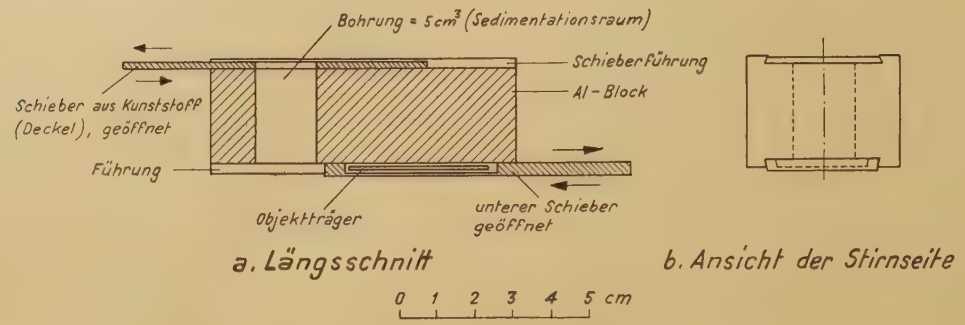


Abb. 15 Staubzählkammer

methode vorzunehmen[10]). Im Prinzip besteht die Methode darin, Luftproben aus dem zu untersuchenden Raum in ein geschlossenes Gefäß aufzunehmen oder anzusaugen und dort den Staub der Sedimentation zu überlassen. Die sedimentierten Staubpartikel werden im Mikroskop ausgezählt. Bei der amerikanischen Standardmethode wird eine Luftprobe von 0,3 Kubikfuß (~10 Ltr) durch einen kleinen Impinger (Midget-Impinger) angesaugt und ein aliquoter Teil der erhaltenen Staubsuspension in einer geeigneten Verdünnung vermittels eines Mikroprojektors ausgezählt.

Für unsere Untersuchung haben wir die in Abb. 15 dargestellte Staubzählkammer entwickelt. Sie besteht aus einem Aluminiumblock, in welchem eine Bohrung von 18 mm ϕ als Staubfang- und Sedimentationskammer dient. Die Kammer wird mit geöffneten Schiebern senkrecht durch die zu untersuchende Staubluft bewegt, die Schieber alsdann geschlossen und die Probe für 2 Stunden der Sedimentation überlassen, worauf das Sediment auf dem Objektträger, welcher in der Kammer des unteren Schiebers eingelegt war, im Mikroskop direkt ausgezählt wird.

Die Auszählmethode gibt grundsätzlich zu folgenden Bemerkungen Anlaß:

Die Zählung erfaßt alle sichtbaren Partikel bis zur Auflösungsgrenze der verwendeten Optik.

Bei der Beurteilung der Teilchenzahlen ist folgendes zu berücksichtigen:

Die Kornverteilung nach Teilchenzahlen ergibt ein ganz anderes Bild, als die Kornverteilung nach Gewichten (wie sie in den Abb. 7, 8 und 9 dargestellt ist), da bei gleichen gewichtsmäßigen Anteilen in den Fraktionen die Teilchenzahlen umgekehrt mit der 3. Potenz des Durchmessers gehen. Bei der Auszählmethode geben also die groben Fraktionen sehr kleine Zahlen, während die Zahl der kleinen Teilchen mit abnehmendem Korndurchmesser solange ansteigt, als die gewichtsmäßige Abnahme des Kornanteils noch nicht der 3. Potenz des Durchmessers proportional geht.

Dies ist bei den meisten technischen Staubarten bis weit unter 1 μ indessen nicht der Fall, die Zählung der Teilchen hört somit in einem Bereich (Auflösungsgrenze je nach der verwendeten Optik zwischen 1 und 0,3 μ[11])) auf, wo die Teilchenzahl meist noch stark zunimmt. Die erhaltenen Werte sind also nur dann vergleichbar, wenn sie unter den gleichen optischen Bedingungen erhalten worden sind; unter dieser Voraussetzung kommt der Zahl die Bedeutung eines orientierenden Kontrollwertes zu; für grundlegende Staubuntersuchungen kann sie die exakte Bestimmung der Konzentration und der Kornverteilungskurven nicht ersetzen.

Die Erfahrungen über die Anwendung unserer Staubzählkammer gehen dahin, daß die eigentliche Probenahme sehr einfach durchführbar ist, wobei die Kammern allerdings unmittelbar anschließend ca. 2 Stunden aufrechtstehend in Ruhe bleiben müssen, daß aber die Auszählung der Proben im Mikroskop zeitraubend und außerordentlich ermüdend für die Augen ist. Die gefundenen Mittelwerte der einzelnen Proben (Kammern) weisen bei der Entnahme mehrerer Parallelproben als sehr kleine Stichproben (Momentanproben von 5 cm³ aus

[10]) Ph. Drinker u. Th. Hatch, Industrial Dust; J. B. Littlefield, F. L. Feicht u. H. H. Schrenk, Bur. of. Mines, R. J. 3360 (1937); C. E. Brown, Bur. of. Mines, R. J. 3780 (1944).

[11]) vgl. C. F. Brown u. F. L. Feicht, Bur. of Mines, R. J. 3821 (1945).

sehr großen Räumen) naturgemäß sehr starke Streuungen auf.

Maßgebend sind nur Mittelwerte aus größeren Serien.

Eine „fraktionierte" Auszählung nach Korngrößen ist in beschränktem Umfange möglich, es kann damit ein Anhaltspunkt über die Kornverteilung gewonnen werden.

In vielen Fällen, insbesondere bei sehr verdünnten Staubarten, aus welchen nicht genügend Material für eine orientierende chemische Analyse gewonnen werden kann, gelingt an den gröberen Partikeln im Mikroskop die Identifizierung des Materials.

Zusammenfassung

Es wird über die Ergebnisse von Staubuntersuchungen im Rahmen der Silikoseforschung berichtet.

1. Als Grundlage werden die Zusammenhänge zwischen Staubkonz., Kornverteilung, Sedimentation, Stauberzeugung und Luftbewegung (Ventilation) und dem sich stets ändernden Staubzustand gezeigt.

Im 2. Abschnitt werden die Ergebnisse von Staubuntersuchungen in silikosegefährdeten Betrieben zusammengestellt und der Anteil des Staubes unter 10 μ ϕ, dessen Kornzusammensetzung und SiO_2-Gehalt als maßgebender Vergleichswert für die praktische Beurteilung der Silikosegefährlichkeit eines Staubes postuliert.

3. Untersuchungen von Staub, welcher aus Lungen verstorbener Silikotiker isoliert wurde, ergaben eine Kornzusammensetzung mit einem Maximum bei ca. 1 μ Korndurchmesser. Die Kornverteilungskurven werden mit den Kurven aus Betriebsstäuben verglichen und der Abscheidungsgrad in Abhängigkeit von der Korngröße bestimmt. Es ergibt sich, daß in den untersuchten Fällen (Mineure im Stollenbau) der Staubanteil unter 5 μ für die Silikose maßgebend ist, da gröbere Anteile nur in sehr geringen Mengen in die Lunge gelangen.

Im 4. Abschnitt wird über die angewandten Untersuchungsmethoden referiert.

Diskussionsbemerkungen

L. Holzapfel (Berlin). Die Begrenzung der Teilchengröße nach oben und nach unten scheint doch sehr sicher zu sein, wie mir Herr King auf Grund seiner eigenen Untersuchungen mitteilte. Nur eine bestimmte Größe von Asbestteilchen erzeugt Lungenfibrosen, nämlich die klein genug sind, in die Lunge hineinzugelangen und zu groß, um selbsttätig vom Organismus aus der Lunge entfernt zu werden.

Meskat (Dormagen). Den Worten des Vortragenden kann man entnehmen, daß eine gewisse kritische Teilchengröße existiert, die für die Schädigung verantwortlich zu machen ist.

Es liegt nahe, zu fragen, inwieweit ein Einfluß der Teilchenform vorhanden ist. Wäre dieser Einfluß nicht vorhanden, dann würde die Schädigung chemischer und weniger physikalischer Art sein.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter-Pázmány-Universität in Budapest

Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Bentonit-Membranen

Von A. Buzágh

Mit 8 Abbildungen

Es ist bekannt, insbesondere aus den diesbezüglichen Untersuchungen von E. Hauser, daß sich aus Bentonitsuspensionen bzw. Solen durch Ausgießen auf Glasoberfläche Filme mit günstigen mechanischen Eigenschaften (Biegsamkeit, Festigkeit) darstellen lassen. Die Entstehung derartiger Filme ist dem Wesen nach ein Kondensationsvorgang, der von dispersem Zustand ausgehend durch Hydrogelzustand zur Entstehung einer difformierten Xerogelmembran führt. Es ist einleuchtend, daß die Eigenschaften der derartig dargestellten Filme vor allem durch die Eigenschaften des Ausgangssol bestimmt sind. Es kommen hier die allgemeinen Hauptcharakteristika der Sole in Frage, wie Dispersitätsgrad, Teilchenform und die Adhäsionskräfte zwischen den Teilchen. Für die letzteren sind ceteris paribus die zwei Hauptcharakteristika der Solvathülle, namentlich der Solvatationsgrad und die elektrische Doppelschicht bestimmend.

Die anzuführenden Untersuchungen hatten den Zweck, die Zusammenhänge zwi-

schen den physikalischen Eigenschaften der Xerogelfilme und denjenigen der Ausgangssole festzustellen. Die Fragestellung hat insofern einen allgemeinen Charakter, als wir zur Zeit darüber wenig Bescheid wissen, inwiefern die Xerogeleigenschaften, vor allem die mechanischen Eigenschaften durch die leicht veränderbaren Eigenschaften der Ausgangssole beeinflußt werden können. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage haben sich Bentonitgele im Filmzustand als besonders günstig erwiesen, einmal, weil sich aus Bentonitsolen unter bestimmten Bedingungen Filme mit reproduzierbaren Eigenschaften herstellen lassen, und dann, weil die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit der Filme verhältnismäßig einfach und befriedigend genau bestimmbar sind. Die anzuführenden Untersuchungen hatten in diesem Sinne einen Modellcharakter.

Das Prinzip unserer Untersuchungen war das folgende: Es wurden aus Bentonitsuspensionen durch Zentrifugieren möglichst hochdisperse Bentonitsole dargestellt. Die Sole wurden durch Elektrodialyse von freien Elektrolyten und von mit Wasserstoffionen austauschbaren Kationen befreit. Die Ausgangssole enthielten somit sog. Wasserstoffbentonit. Die Ausgangssole — stets von gleicher Konzentration (3 g Bentonit pro 100 ccm Sol) — wurden mit verschiedenen Elektrolyten variierender Konzentration versetzt und es wurden aus diesen elektrolythaltigen Solen durch Ausgießverfahren Filme dargestellt. Die Filme wurden in einem Trockenschrank bei konstanter Temperatur (25° C) bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Dann haben wir die Reißfestigkeit der getrockneten Filme gemessen. Parallel mit diesen Messungen haben wir auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen in den betreffenden Solen mit mikroskopischer Methode gemessen.

Zur Messung der Reißfestigkeit der Filme wurde — wie Abb. 1 zeigt — ein einfacher, aus einer Waage hergestellter Apparat verwendet. Das Prinzip der Messung war das übliche; es wurden aus den Filmen Streifen bestimmter Breite geschnitten, die Dicke der Filme wurde mit Mikrometer gemessen und die Waagschale wurde mit Schrottkörnern belastet, bis das Reißen des eingespannten Streifens eintrat.

Beim Auswählen der Elektrolyte wurden einmal bei gleichem Kation die Anionen und dann bei gleichem Anion die Kationen variiert. Bezüglich des Einflusses der verschiedenen Elektrolyte auf die Eigenschaften der Filme haben wir feststellen können, daß die Elektrolyte im allgemeinen die mechanischen Eigenschaften der Filme bereits in sehr kleinen Konzentrationen sehr stark beeinflussen. Die Reißfestigkeit ändert sich in manchen Fällen um 100 Proz. durch einige Mikromole am Elektrolyt. Die Reißfestigkeit der Filme variiert etwa zwischen 100 und 300 kg/cm². Bereits dieser große Einfluß geringer Elektrolytmengen spricht dafür, daß der Einfluß der Elektrolyte nicht auf chemischer, sondern auf Oberflächenwirkung beruht.

Mit welchen großen Effekten und welcher Art wir es zu tun haben, zeigen die zwei folgenden Abbildungen (Abb. 2 und 3). Auf der Abszissenachse sind die Elektrolytkonzentration im 3-proz. Bentonitsol in Millimolen pro Liter und auf der Ordinatenachse die Festigkeitswerte in kg/cm² aufgetragen. Abb. 2 bezieht sich auf Chloride von verschiedenen (1-, 2- und 3-wertigen) Kationen.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse der mit verschiedenen Natriumsalzen ausgeführten Messungen.

Man sieht, daß sich die Festigkeit der Filme in jedem Falle mit zunehmender Elektrolytkonzentration entsprechend einer Maximum-Minimum-Kurve ändert. Die Kurven

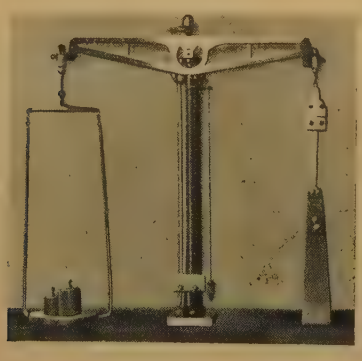


Abb. 1

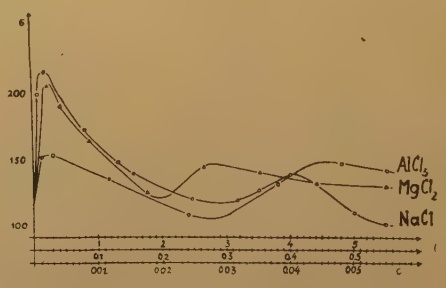


Abb. 2

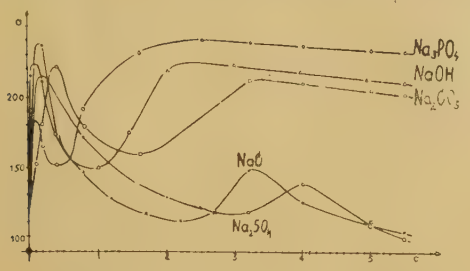


Abb. 3

zeigen zwei Maxima. Sonst ist der Verlauf der Festigkeitskurve von der Art der Ionen abhängig. Für den Einfluß der Kationen ist die Wertigkeitsregel und für den der Anionen die Regel der lyotropen Ionenreihe gültig.

Man sieht nämlich, daß das Maximum der Festigkeit umso höher liegt, je größer die Wertigkeit des Kations ist. Außerdem ist für diejenigen Konzentrationen der Kationen verschiedener Wertigkeit, denen eine gleiche Zunahme der Filmfestigkeit entspricht, das für die Elektrolytkoagulation charakteristische Verhältnis gültig, nämlich: $Na:Mg:Al = 100:10:1$.

Bezüglich der Anionenwirkung ist wesentlich, daß die Extrempunkte der Filmfestigkeit, d. h. die Maxima und Minima je nach der Art des Anions bei verschiedenen Konzentrationen liegen. In dieser Beziehung lassen sich zwei verschiedene Typen feststellen. Bei den Kurven ersten Typus entspricht dem ersten Maximum der größte Wert der Festigkeit, das Minimumgebiet ist breit und tief und dann folgt wieder eine Zunahme, bzw. ein kleineres Maximum. Diesen Verlauf findet man bei den Cl'- und SO_4''-Ionen (Abbild. 3). Bei den Kurven des zweiten Typus ist das Minimumgebiet weniger tief und wesentlich enger, dann folgt eine steile Zunahme, deren Maximum den Wert des ersten Maximum erreicht. Auf diese Art wirken OH-, CO_3- und der PO_4-Ionen.

Diese zwei verschiedenen Typen der Elektrolytwirkung lassen sich auch in anderen, makroskopischen Eigenschaften feststellen, einmal bereits in der Konsistenz der Ausgangssole und dann in dem Verhalten der Filme während dem Trocknen und auch in den Eigenschaften der getrockneten Filme.

In dem Konzentrationsgebiet von Null bis zum Minimum der Festigkeit zeigen die Ausgangssole keine makroskopisch wahrnehmbare Änderung in der Konsistenz, sie sind dünnflüssig und leicht gießbar. Von dem Minimum aufwärts lassen sich aber mit zunehmender Elektrolytkonzentration bereits an den Ausgangssolen auffallende Änderungen beobachten. Diese Änderungen sind bei den zwei verschiedenen Typen charakteristisch verschieden.

Bei dem ersten Typus der Elektrolyte wird das Sol mit zunehmender Elektrolytkonzentration immer dickflüssiger, dann entsteht eine thixotrope Gallerte, die sich durch Schütteln verflüssigen läßt und somit zur Darstellung von Filmen anwendbar ist. Schließlich wird bei größeren Elektrolytkonzentrationen die Erstarrungszeit der thixotropen Gallerte so kurz, daß sich durch Ausgießen Filme nicht mehr darstellen lassen.

Beim zweiten Typus nimmt die Fließfähigkeit des Sols von dem Minimum der Festigkeit aufwärts zu, die innere Reibung des Sols nimmt somit ab. Beim zweiten Maximum läßt sich eine Koagulation beobachten, und diese wird mit zunehmender Elektrolytkonzentration immer ausgeprägter, so daß bei höheren Konzentrationen die Gießbarkeit auch bei diesem Typus aufhört. Diese Verhältnisse zeigen schematisch die Abb. 4 und 5.

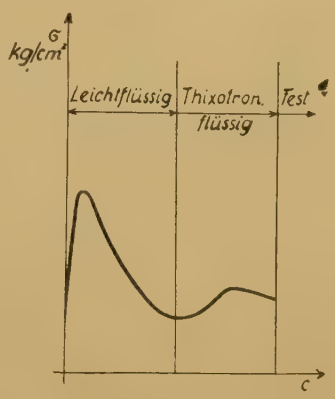


Abb. 4

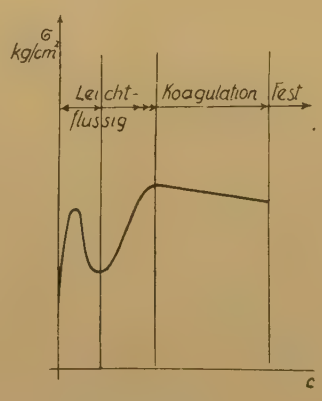


Abb. 5

Abb. 6

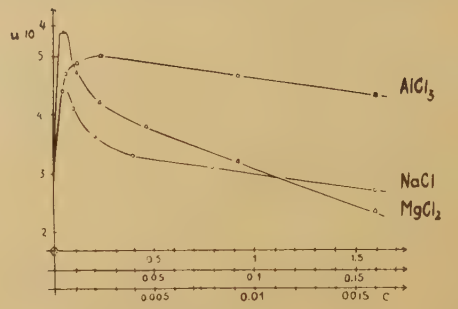


Abb. 7

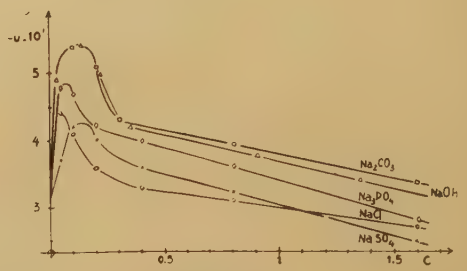


Abb 8

Auch während des Trocknens lassen sich charakteristische Unterschiede zwischen den zwei verschiedenen Typen beobachten. Diese kommen in der Änderung der Gleichmäßigkeit der Filme zum Ausdruck. Bis zum Minimum der Festigkeit zeigen die Filme ohne Ausnahme einen ungleichmäßigen Charakter in dem Sinne nämlich, daß in ihnen Schlieren entstehen und infolgedessen sie eine marmorähnliche Struktur erhalten. Diese ungleichmäßigen, schlierenenthaltenden Filme sind aber auffallend elastisch und biegsam.

Die Ungleichmäßigkeit der Filme nimmt mit zunehmender Elektrolytkonzentration bis zu der Konzentration, bei der die thixotropen Eigenschaften auftreten, allmählich ab. Die aus den thixotropen Gelen dargestellten Filme sind vollkommen gleichmäßig, sie zeigen keine Schlieren, sie sind aber sehr brüchig, also nicht elastisch.

Nach dem zweiten Maximum der Festigkeit sind die Filme wieder ungleichmäßig; diese Ungleichmäßigkeit hat aber einen anderen Charakter, wie diejenige, die sich bei den aus dünnflüssigen Solen dargestellten Filmen beobachten läßt. Diese Filme zeigen nämlich keine Schlieren, sie sind aber so spröd, daß in ihnen bereits während des Trocknens Risse entstehen. Schematisch zeigt diese Verhältnisse die Abb. 6.

Man sieht somit, daß die gleichmäßigsten Membranen diejenigen sind, die aus den thixotropen Gallerten hergestellt werden. Diese besitzen aber nicht die größte Reißfestigkeit. Die festesten Membranen lassen sich aus den dünnflüssigen Solen darstellen. Die letzteren sind auch elastisch, jedenfalls aber in dem Sinne ungleichmäßig, daß sie Schlieren enthalten.

Auffallend ist der Unterschied auch in der Struktur der Bruchfläche zwischen den gleichmäßigen und den schlierenenthaltenden Membranen. Die Bruchfläche der gleichmäßigen Membranen ist körnig; dagegen zeigt die Bruchfläche der schlierigen, elastischen Membranen einen treppenförmigen Charakter, wie ein solcher sich bei den Körpern mit Schichtenstruktur oft beobachten läßt.

Diese Eigentümlichkeiten, bzw. Regelmäßigkeiten der Filmeigenschaften sind zweifellos auf die Verschiedenheit der Kraftwirkungen zwischen den Solteilchen zurückzuführen, die durch die Elektrolyte hervorgerufen wird. Um aber die Frage von dieser Seite näher zu prüfen, haben wir — wie bereits erwähnt — parallel mit diesen Messungen kataphoretische Untersuchungen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen die Abb. 7 und 8. Auf der Abszissenachse sind die Elektrolytkonzentrationen und auf der Ordinatenachse die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Solteilchen aufgetragen.

Wie zu ersehen ist, ändert sich die Wanderungsgeschwindigkeit bei jedem Elektrolyt entsprechend einer Maximumkurve. Das Maximum tritt in jedem Falle in demselben Konzentrationsgebiet auf, wo auch die Festigkeit der entsprechenden Filme das erste Maximum zeigt. Diese Tatsache spricht zweifellos dafür, daß in Anwesenheit von kleinen Elektrolytmengen, also bei den dünnflüssigen Solen, bei denen die damals hergestellten Filme maximale Festigkeit besitzen, für die mechanischen Eigenschaften

der Filme vor allem die elektrische Aufladung der Solteilchen maßgebend ist. Das erste Maximum der Festigkeit fällt nämlich mit dem Maximum der peptisierenden Wirkung der Elektrolyte zusammen.

Nach dem Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit nimmt parallel mit deren Abnahme auch die Festigkeit der Filme ab.

Leider ließ sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen in breiterem Konzentrationsgebiet infolge der auftretenden Koagulation nicht messen. Somit ließ sich auch die Beziehung zwischen der Aufladung der Teilchen und den Filmeigenschaften bei höheren Elektrolytkonzentrationen unmittelbar nicht prüfen. Da aber zwischen der Thixotropie und den Kraftwirkungen zwischen den Sol- bzw. Gelteilchen — wie bekannt — eine enge Beziehung besteht, haben wir für die größeren Elektrolytkonzentrationen über Strukturänderungen der Bentonitgele durch Untersuchung der thixotropen Eigenschaften eine nähere Auskunft zu beschaffen versucht.

Es wurde die Erstarrungszeit der elektrolythaltigen, also thixotropen Gele gemessen. Die diesbezüglichen Messungen haben gezeigt, daß die verschiedenen Elektrolyte auf Grund ihrer Wirkung auch bei den thixotropen Eigenschaften der Bentonitgele zweierlei verschiedenes Verhalten verursachen. Die Elektrolyte des ersten Typus — wie NaCl — vermindern monoton die Erstarrungszeit mit zunehmender Konzentration. Bei größeren Konzentrationen bewirken diese Elektrolyte eine Synärese; beim Stehenlassen trennt sich aus dem Gel eine reine Flüssigkeitschicht ab. Bei dem zweiten Typus der Elektrolyte — wie bei Natriumphosphat — nimmt die Erstarrungszeit mit zunehmender Konzentration bis zu einem Maximum zu, um dann bis zum Null abzunehmen. In mittlerem Gebiet bewirken also diese Elektrolyte eine Peptisation.

Zwischen der Thixotropie und der Filmfestigkeit läßt sich also der folgende Zusammenhang feststellen:

Bei dem ersten Typus der Elektrolyte tritt nach dem Maximum der Filmfestigkeit parallel mit der Abnahme der Filmfestigkeit eine allmähliche Koagulation des Sols auf. Damit parallel nimmt auch die thixotrope Erstarrungszeit stetig ab.

Auch beim zweiten Typus tritt nach dem ersten Maximum der Filmfestigkeit der thixotrope Zustand auf, nur läßt sich hier noch ein zweites Peptisationsgebiet feststellen. Infolgedessen zeigt die Filmfestigkeit nach einem scharfen Minimum wieder eine Zunahme. Bei dem Maximum dieser zweiten Peptisationswirkung, also bei dem Minimum der thixotropen Erstarrungszeit erreicht die Filmfestigkeit ihr zweites Maximum. Dann folgt das Gebiet der Koagulation, in dem parallel mit der Abnahme der Erstarrungszeit auch die Filmfestigkeit abnimmt.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich also insgesamt feststellen, daß in den makroskopischen Eigenschaften der Bentonitfilme, wie in ihrer Reißfestigkeit, Homogenität, Elastizität die drei Hauptzustände der Ausgangssole, namentlich der Peptisationszustand, der thixotrope und der koagulierte Zustand deutlich zum Ausdruck gelangen. Die aus peptisierten Solen dargestellten Filme besitzen die größte Festigkeit, sie sind elastisch und auch merklich transparent. Die aus thixotropen Gelen dargestellten Membranen sind zwar gleichmäßig, aber spröd, zerbrechlich und besitzen die kleinste Festigkeit. Aus den koagulierten Systemen, die bereits eine Synärese zeigen, lassen sich keine gleichmäßigen, zusammenhängenden Filme mehr herstellen.

Die enge Beziehung zwischen den Film- und Soleigenschaften der Bentonite erklärt sich mit den submikroskopischen und amikroskopischen Eigenschaften der Bentonitteilchen und sie steht mit der durch die Elektrolyte bewirkten Änderung der Kohäsionskräfte zwischen den Bentonitteilchen im Zusammenhang.

Die Bentonitteilchen sind bekanntlich plättchenförmig. Liegt ein stark peptisiertes Sol vor, sind also die Teilchen stark aufgeladen, ist infolgedessen die gegenseitige Haftfähigkeit zwischen den Teilchen klein, dann gleiten die Teilchen beim Eintrocknen aufeinander und ordnen sich gleichmäßig und ergeben Membranen mit mehr oder minder geschichteter Struktur. Infolgedessen sind die aus peptisierten Solen dargestellten Filme dicht und biegsam, sie besitzen aber auch die größte Festigkeit, weil sich die Teilchen in den getrockneten Filmen infolge der Parallellagerung mit größten Oberflächen einander berühren.

Die Schlierenstruktur dieser Membranen ist gleichfalls auf die kleinen Adhäsionskräfte und damit im Zusammenhang auf die Fließfähigkeit der Sole zurückzuführen. Die Sole zeigen in diesem Zustand eine starke Strömungsdoppelbrechung.

In den thixotropen Gelen sind bereits vor dem Eintrocknen sekundäre Teilchen in dem

System vorhanden. Während des Eintrocknens erfolgt die Aggregation zwischen diesen sekundären Teilchen. Die gleichmäßige und dichteste Lagerung der Teilchen wird teils durch die Form und Größe der sekundären Teilchen gehindert. Die Membran ist äußerlich gleichmäßig, aber, weil ihre Teilchen unregelmäßig verteilt sind, besitzt sie geringere Dichte und auch geringere Festigkeit. Dies verrät auch die körnige Struktur der Bruchfläche der Membranen.

In den stark koagulierten Gelen bilden die Teilchen nicht nur grobe Aggregate, sondern sie sind auch noch stark dehydratisiert. Solche Gele verhalten sich beim Eintrocknen so, wie andere hydrophobe Breie und Schlämme; sie ergeben keine zusammenhängenden von der Glasoberfläche abziehbaren Filme.

Man sieht aus diesen Feststellungen, daß beim Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Bentonitmembranen dem Wesen nach dieselben Faktoren die maßgebende Rolle spielen, welche auch die Kraftwirkungen zwischen den Teilchen im Solzustand bestimmen.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung

Von A. Küntzel und Heinz Ebert

Mit 6 Abbildungen

Die Beobachtungen über das Quellungsverhalten des fibrillären weißen Bindegewebes unter dem Einfluß von Salizylsäure, über die in folgendem berichtet wird, wurden im Zusammenhang mit gerbtheoretischen Untersuchungen gemacht. Die pflanzlichen Gerbstoffe und die ihnen nahestehenden synthetischen Gerbstoffe sind hochkomplizierte Gemische von sauerstoffreichen aromatischen Verbindungssystemen, die als Elementarbausteine Phenole und Phenolkarbonsäuren enthalten (Tab. 1). Bei den Naturgerbstoffen handelt es sich hierbei immer um Derivate von Di- und Trioxybenzolen, also von 2- und 3-wertigen Phenolen und deren Karbonsäuren; das einfache Phenol tritt ebenso wenig in den Naturgerbstoffen auf wie die einfache Phenolkarbonsäure. Das einfache Phenol bzw. Kresol spielt jedoch als Ausgangsmaterial für die Herstellung synthetischer Gerbstoffe eine große Rolle. In der Frühzeit der konstitutionschemischen Erforschung der Naturgerbstoffe wurde allerdings das wirksame Prinzip dieser Körper weniger im phenolischen Charakter, als in der gleichzeitigen Anwesenheit von phenolischen Hydroxyl- und Karboxylgruppen, bzw. in der esterartigen Verknüpfung mehrerer Phenolkarbonsäuren zu „Depsiden" (Bezeichnungsweise von E. Fischer) gesucht. Es lag daher nahe, auch die einfache Phenolkarbonsäure, also die Salizylsäure, als Grundbaustein bei der Herstellung synthetischer Gerbstoffe zu verwenden. In der Tat gibt es eine Reihe von Patenten, welche für die Feststellung der gerbenden Wirkung von Salizylsäure-Formaldehyd-Harzen einen Patentschutz beanspruchen, der allerdings kaum zu fabrikatorischen Konsequenzen geführt haben dürfte[1]). Denn die Salizylsäureharze sind ebenso wenig wie die Phenolnovolake, die alkali- und alkohollöslichen Phenolformaldehydharze, als Gerbmittel zu gebrauchen, weil sie nicht wasserlöslich sind. In alkoholischer Lösung hingegen sind die Formaldehydkondensationsprodukte sowohl des Phenols wie der Phenolkarbonsäuren ausgezeichnete Gerbmittel. Die technische Möglichkeit einer Gerbung mit alkoholischen Lösungen von Phenolnovolaken ist auch in der Patentliteratur hervorgehoben[2]). Ihrer technischen Verwendung steht nur die wirtschaftliche Unzweckmäßigkeit der Verwendung von teuren Lösungsmitteln entgegen. Zur Klärung der Wirksamkeit der natürlichen Gerbstoffe als technische Gerbmittel hat die Modellgerbung mit so übersichtlichen Systemen, wie es eine alkoholische Lösung eines Phenolnovolaks ist, erheblich beigetragen[3]). Hierfür war wiederum die Untersuchung der Wirkungsweise des monomeren Phenols auf zu gerbende Hautsubstanz eine wichtige Vorarbeit[4]). Bei einer

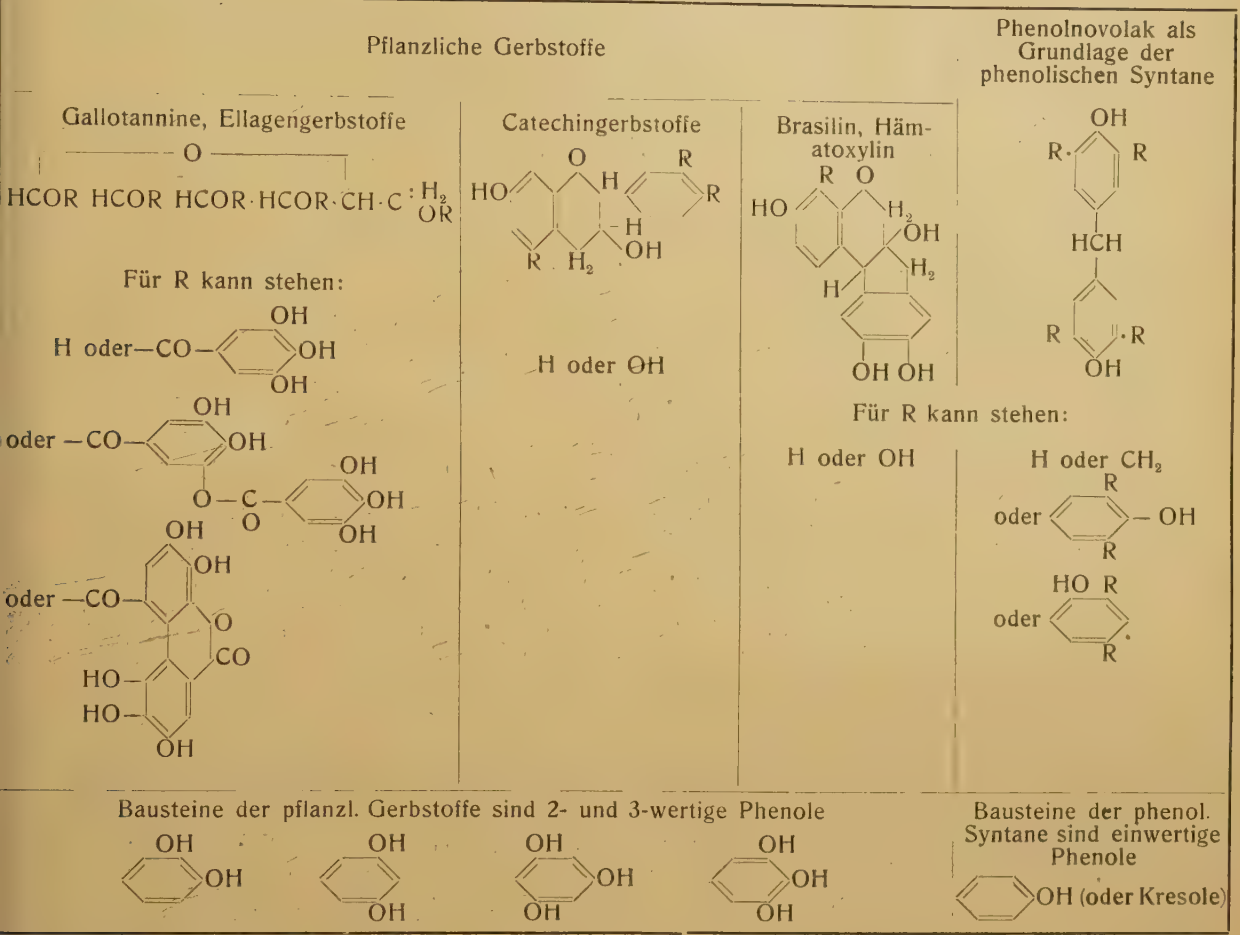
[1]) DRP. 380593; 388680; 451735; 446723; 493795; 512405; 539474; 644339; 705333.

[2]) DRP. 432051.

[3]) A. Küntzel und M. Schwank, Collegium **1940**, 500.

[4]) A. Küntzel und M. Schwank, Collegium **1940**, 489; A. Küntzel, Kolloid-Z. **100**, 274 (1942).

Tabelle 1



Untersuchung der Gerbwirkung von Salizylsäureharzen war es daher naheliegend, die Einwirkung der alkoholischen Lösung der Salizylsäure als des monomeren Grundbausteins von gerbenden Salizylsäureharzen auf Kollagen näher zu untersuchen.

Versuche dieser Art mit kompaktem Hautkollagen (ca. 5 mm dicke Mittelschicht einer Rindshaut) durchgeführt, zeigten nun unerwarteterweise Quellungsphänomene, die weniger vom gerbtechnischen als vom kolloidchemischen Standpunkte aus Beachtung verdienen.

Zunächst sei kurz auf die Quellungserscheinung in wäßrigen Salizylsäurelösungen eingegangen. Eine bei 20° gesättigte wäßrige Salizylsäurelösung, die infolge der geringen Löslichkeit der Salizylsäure einen Prozentgehalt von nur 0,2 besitzt[5]), ruft beim Kollagen, sofern man genügend Überschuß dieser Lösung verwendet (Kollagen: Salizylsäurelösung = 1:10) eine starke Quellung hervor, die vollständig den Quellungserscheinungen durch andere Säuren insbesondere organische Säuren gleicht. Das Charakteristikum derartiger Säurequellungen ist das Auftreten schon bei äußerst niedrigen Säurekonzentrationen und ferner die Tatsache, daß man eine solche Quellung durch Zugabe neutraler Salze, wie Kochsalz oder Natriumsulfat, leicht unterdrücken kann. Diese Kennzeichen charakterisieren die Kollagenquellung in wäßriger Salizylsäurelösung als eine Ladungsquellung. Sie wird verursacht durch die Wasserstoffionen der Lösung, die von den ionisierten Karboxylgruppen der zwitterionisch aufgeladenen Eiweißmoleküle aufgenommen werden, wodurch aus dem zwitterionischen Ladungszustand ein einsinnig positiver Ladungszustand wird, welcher eine elektrostatische Abstoßung der fibrillär miteinander vereinigten Polypeptid-Kettenmoleküle zur Folge hat, die sich als Quellung des gesamten Fasersystems unter Faserverkür-

[5]) Savarro, J. chem. Soc. 127, 1953 (1925).

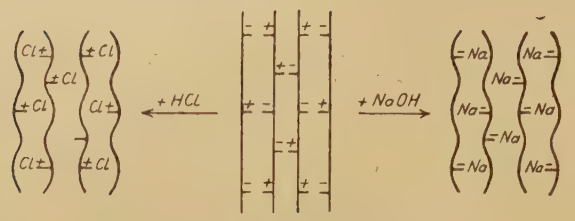


Abb. 1 Schematische Darstellung der Ladungsquellung bei Kollagen

zung äußert[6]) (Abb. 1). Durch Zugabe von Neutralsalzen erfolgt eine Entladung der positiven Ladungsstellen, wodurch die elektrostatische Abstoßung und damit auch die Quellung unterbleibt. Die beschriebene Darstellung dieses Quellungsvorganges ist sehr elementar, beschreibt aber in zureichender Weise den gleichen Vorgang, der häufig in der physiologischen Literatur als ein osmotisches Phänomen, entstanden durch eine ungleiche Ionenverteilung innerhalb und außerhalb der Faser, gemäß dem sogenannten Donnanschen Membrangleichgewicht interpretiert wird.

In äthylalkoholischer Lösung ist die Salizylsäure unvergleichlich viel besser löslich als in Wasser (33,62 g in 100 g Lösung)[7]). Während sie jedoch in wäßriger Lösung eine Dissoziation aufweist, welche den organischen Karbonsäuren größenordnungsmäßig zukommt ($1{,}07 \cdot 10^{-3}$)[8]), so ist die Dissoziationskonstante der Salizylsäure z. B. in 80proz. Äthylalkohol um etwa 2 Zehnerpotenzen kleiner ($1{,}83 \cdot 10^{-5}$)[9]). Die genannten Werte sind bei 19° bzw. 18° C gemessen. Wenn nun in alkoholischer Lösung ebenfalls eine Quellung des Kollagens auftritt, so muß es sich hierbei um einen Vorgang handeln, der nicht als Ladungsquellung aufgefaßt werden kann. In der Tat weist die Salizylsäurequellung in alkoholischer Lösung wesentlich andere Merkmale auf, als diejenige in den schwach konzentrierten wäßrigen Lösungen. Das wichtigste Merkmal ist, daß die Quellung erst bei hohen Konzentrationen erkennbar wird, nämlich erst in einem Konzentrationsbereich über 10%. Bei weiterer Konzentrationssteigerung nimmt nun die Quellung Ausmaße an, die zu einer weitgehenden Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Fasersystems führen: das Faserkollagen verliert allmählich seine kompakte, lichtreflektierende Beschaffenheit, um glasig-gelatineähnliche Transparenz zu gewinnen; im höchsten erreichbaren Konzentrationsgebiet wird die Fasermasse außerdem gummiartig elastisch und verliert zugleich bei längerer Einwirkung erheblich an Reißfestigkeit (Abb. 2).

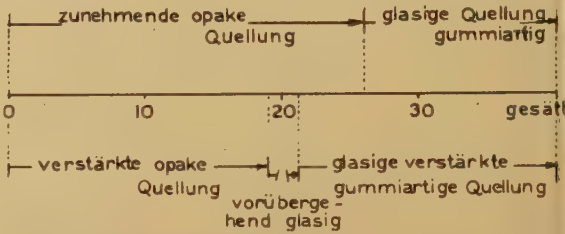


Abb. 2 Obere Beschriftung: Quellung von Kollagen in äthylalkoholischer Salizylsäurelösung. Untere Beschriftung: Veränderung der Quellung bei Nachbehandlung mit Wasser

Diese letzteren Kennzeichen lassen diese Erscheinung als „Verleimung" verständlich werden[10]), d. h. als einen Vorgang, der durch eine lyotrope Wirkung eines Lösungsgenossen, in diesem Falle der Salizylsäure, zu erklären ist. Bei Eiweißkörpern kennt man im allgemeinen nur Lyotropieerscheinungen in wäßriger Lösung, in welchem Falle man von Hydrotropie spricht[11]). Von starker hydrotroper Wirkung auf Kollagen sind z. B. Harnstoff, Phenol, Formamid, Rhodanide, Kalziumchlorid usw. Die Erklärung für eine Hydrotropie ist sehr einfach: das betreffende Hydrotropikon lagert sich an die Peptidgruppen der Eiweißkettenmoleküle an und bewirkt so eine Trennung der gittermäßigen Verknüpfung der Eiweißmoleküle, soweit diese durch assoziierte Peptidgruppen erfolgt[10]). Was in unserem Falle bemerkenswert ist, ist der Lyotropieeffekt auf einen Eiweißkörper in einem nichtwäßrigen Lösungsmittelsystem, für den es u. W. keine Präzedenzfälle gibt.

Wie wenig die Erscheinung einer extremen bis zur Verleimung und damit zur Auflösung führenden Lyotropie in alkoholischer Lösung bei Eiweißkörpern den sonstigen Erfahrungen mit Proteinen entspricht, zeigt folgendes Schema aus einer oft zitierten Arbeit des holländischen Kolloidchemikers Bungenberg de Jong[12]) (Abb. 3). Dieses Schema, das auch vielfach in Lehrbüchern Eingang gefunden hat, verallgemeinert die Einwirkung von Alkohol auf hydrophile Kolloide vom Typus der Gelatine oder der hochpolymeren Kohlenhydrate als eine stets dehydratisierende, also desol-

[6]) A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 155 (1940).
[7]) Halford, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2275 (1933).
[8]) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 2. Aufl. (Berlin 1949). 845.
[9]) Euler und Blomdal, Ark. Kem. Mineral. Geol. **4**, Nr. 40, 1 (1913).
[10]) A. Küntzel, Kolloid-Z. **96**, 273 (1941).
[11]) A. Küntzel, Phys. Chem. u. Koll. Chem. des Kollagens. Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation I, 1. (Wien 1939).
[12]) Aus Kruyz und van Klooster, „Colloids" A. Textbook (New York 1930), S. 200.

Abb. 3 Zusammenwirken der beiden Stabilitätsfaktoren Ladung und Hydratation auf das Lösungs- bzw. Quellungsverhalten hydrophiler Kolloide
a) 2 Stabilitätsfaktoren: Ladung und Hydratation
b) 1 Stabilitätsfaktor: Ladung
c) 1 Stabilitätsfaktor: Hydratation
d) kein Stabilitätsfaktor; das Kolloid flockt aus
(nach Bungenberg de Jong)

vatisierende Wirkung. Daß aber ein nichtwäßriges Lösungsmittel wie Alkohol auch eine gesteigerte Solvatisierung bei Anwesenheit geeigneter Lösungsvermittler herbeiführen kann, ist eine Beobachtung, die in das Schema von Bungenberg de Jong durchaus nicht hineinpaßt.

Die solvatisierende Wirkung der Salizylsäure auf Kollagen ist mit einer ähnlich verlaufenden Solvatisierung des Kollagens durch Phenol in wäßriger Lösung zu vergleichen, die jedoch schon in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen auftritt. (Ab etwa 7proz. Lösung tritt Kollagenverleimung bei Laboratoriumstemperatur auf)[10]). Hier ist nun auf einen sehr bemerkenswerten Unterschied aufmerksam zu machen, der einen Rückschluß auf die Art der Anlagerung der beiden lyotrop wirkenden Molekülarten an das Kollagenmolekül erlaubt. Das Kollagen weist unter dem Einfluß von wäßrigen Phenollösungen eine sehr bemerkenswerte Veränderung der optischen Eigenschaften auf: die ursprünglich positive Doppelbrechung der Kollagenfaser wird in eine negative Doppelbrechung umgewandelt[18]),[10]). Bei der Salizylsäure ist dieser optische Effekt nicht zu beobachten, obwohl die sonstigen Begleiterscheinungen der lyotropen Wirkung, nämlich Quellung und im Extremfall Verleimung gleichartig sind. Dieser Unterschied ist durch folgende Annahme verständlich zu machen: Phenol wird an der Peptidgruppe des Kollagens immer nur in einer bestimmten Lage verankert, weil nämlich die Mitwirkung der phenolischen Hydroxylgruppe die Art der Anlagerung bestimmt. Dadurch erhalten die Phenolmoleküle an der gestreckten Faser eine gleichartige Orientierung der Faserachse gegenüber, die sich in dem genannten optischen Effekt wiederspiegelt. Die Salizylsäuremoleküle werden dagegen nicht unter Mitwirkung der phenolischen Hydroxylgruppe gebunden, die ihrerseits in einen Chelatring durch die benachbarte Karboxylgruppe hineingezogen wird und so inaktiviert bleibt. Die Anlagerung der Salizylsäuremoleküle an die Peptidgruppe erfolgt daher über die Dipole des aromatischen Kerns, wofür es 3 Möglichkeiten gibt, von denen keine vor der andern bevorzugt erscheint. Eine orientierte Adsorption der Salizylsäure unterbleibt also, und eine Überlagerung der Faserdoppelbrechung durch einen optischen Orientierungseffekt der gerichtet angelagerten aromatischen Verbindung tritt nicht auf (Abb. 4).

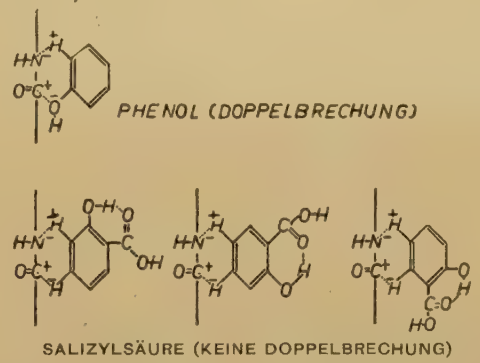


Abb. 4 Art der Anlagerung von Phenol bzw. Salizylsäure an die Peptidgruppen der Kollagenmoleküle

Die hydrotrope Quellung des Kollagens in alkoholischer Lösung wird nun durch eine Nachbehandlung dieses Kollagenstükkes mit Wasser geändert, was durch die veränderten Lösungsbedingungen für die Salizylsäure ohne weiteres einleuchtet. Hierbei können im Falle der Wahl ganz bestimmter Versuchsbedingungen sehr merkwürdige Quellungserscheinungen auftreten.

Behandelt man das Kollagenstück mit einer 20 proz. Salizylsäurelösung in Aethylalkohol und bringt es im Anschluß daran in Wasser, so erfolgt eine Verstärkung der Quellung zunächst an der Randpartie des Kollagenstückes, die sich in einem Glasigwerden dieser Zone äußert. Nach einiger Zeit wandert diese glasige Zone in dem Maße, wie Wasser in das Kollagenstück hineindringt und sich mit dem Alkohol in den Kapillaren des Fasergeflechtes vermischt, ins Innere, jedoch in der Weise, daß die glasige Quellungszone stets von der gleichen Dicke bleibt. Die glasige Zone hebt sich auf den Querschnitten von dem weniger ge-

[18]) V. Ebner, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math. u. Naturwissensch. Kl. **103**, 162 (1894).

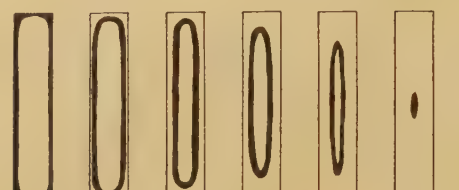


Abb. 5 Schematische Darstellung des konzentrischen Wanderns einer stärker gequollenen „glasigen" Zone beim Eindiffundieren von H_2O in das System Kollagen, Salizylsäure-Äthylalkohol (Konzentration der Salizylsäurelösung 20%)

quollenen Gewebe dunkel ab. Indem sich also die glasige Zone konzentrisch von der Peripherie nach dem Inneren des Stückes zubewegt, nimmt die außerhalb der Quellungszone befindliche Kollagenpartie wieder einen ähnlich opaken Zustand ein, den das Stück innerhalb dieser glasigen Quellungszone hat. Beiderseits der wandernden glasigen Quellungszone ist das Kollagenstück weiß und undurchsichtig (Abb. 5). Um diesen Vorgang verfolgen zu können, muß man das Kollagenstück nach verschiedenen Einwirkungszeiten des Wassers immer wieder erneut anschneiden, weil eine durch Anschneiden erzeugte neue Oberfläche sich sofort durch Quellung und Abscheidung von Salizylsäurekristallen verändert.

Diese Erscheinung tritt nur auf, wenn das Kollagen mit alkoholischer Salizylsäurelösung im Konzentrationsbereich von 18—22 % Salizylsäure behandelt und dann mit Wasser nachbehandelt wird; weiterhin nur bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel. Bei methylalkoholischer oder propylalkoholischer Lösung konnte das Phänomen der wandernden Zone einer verstärkten glasigen Quellung nicht beobachtet werden. Diese Erscheinung, die unter so speziellen Bedingungen auftritt, läßt sich in die allgemeine Aussage einordnen, daß grundsätzlich jede Nachbehandlung der mit alkoholischer Salizylsäurelösung behandelten Kollagenstücke in Wasser zunächst eine Verstärkung der Quellung herbeiführt (Abb. 3 unterer Teil). Der Austausch des alkoholischen Lösungsmittels durch Wasser bewirkt andererseits, daß nach einiger Zeit die Salizylsäure unlöslich wird und in nadelartigen Kristallen ausfällt, welche das kollagene Fasergeflecht durchsetzen und die Beurteilung der Quellungserscheinung erschweren. Im allgemeinen bleibt aber eine einmal eingetretene glasige Quellung auch bei der Nachbehandlung mit Wasser erhalten, weil die glasige Quellung in der Mehrzahl der Fälle gleichbedeutend mit Verleimung ist und die Verleimung eine irreversible Zustandsveränderung des Kollagens bedeutet.

Nur bei einer Vorquellung des Kollagens durch äthylalkoholische Lösung von ganz bestimmter Salizylsäurekonzentration erweist sich die durch Wassernachbehandlung auftretende glasige Quellung als reversibel. In diesem Falle ist also die glasige Quellung an ein ganz bestimmtes Mischungsverhältnis von Wasser und Alkohol gebunden und verschwindet, wenn sich dieses Verhältnis sowohl in Richtung einer reinen alkoholischen Lösung als auch in Richtung einer reinen wäßrigen Lösung verschiebt.

Es erhebt sich die Frage, wie dieses Verhalten mit der Ladungsquellung in wäßriger und der lyotropen Quellung in alkoholischer Salizylsäurelösung zusammenhängt. Man kann vielleicht den Vorgang so interpretieren, daß die Salizylsäuremoleküle, welche durch Anlagerung an die Peptidgruppe eine mäßige hydrotrope Quellung verursachen, beim Hineindiffundieren von Wasser eine Ionisierung erleiden, ohne zunächst ihre Bindung an die Peptidgruppe zu verlieren. In diesem Zustand haben also die adsorbierten Salizylsäuremoleküle den Charakter von Ionen und verleihen den Eiweißmolekülen eine einsinnige Ladung, wodurch die Voraussetzung für eine Ladungsquellung infolge elektrostatischer Abstoßung der einsinnig negativ geladenen Makromoleküle entstanden ist (Abb. 6). Dieser Zustand hält jedoch nur solange an, als die Salizylsäuremoleküle sowohl am Kollagen adsorbiert als auch ionisiert sind. Mit zunehmender Verminderung der Alkoholkonzentration verlieren die ionisierten Salizylsäuremoleküle ihre Löslichkeit in der Quellungsflüssigkeit und damit auch ihre Bindungsfähigkeit an die Kollagenmoleküle. Es tritt Übersättigung und Auskristallisation ein und die beiden Faktoren, welche zu einer Quellung der kollagenen Fasern geführt haben, verschwinden. Diese Erscheinung ist jedoch nur dann möglich, wenn die Kollagenstruktur als ganze noch unverleimt ist, da ja eine Verleimung als Folge zu weitgehender hydrotroper

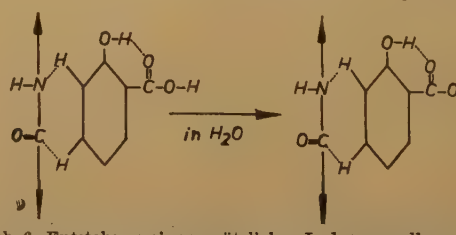


Abb. 6 Entstehung einer zusätzlichen Ladungsquellung von Salizylsäure-Kollagen durch Ionisierung der adsorbierten Salizylsäure

Quellung Strukturveränderungen zur Folge hat, die dann nicht mehr reversibel ist.

Der vorliegende Fall scheint zunächst sehr unübersichtlich, besonders weil er auf einer sehr speziellen Versuchsanordnung beruht und außerdem Kollagenstücke einer bestimmten Fasergeflechtdichte zur Voraussetzung hat. Die Analyse dieses Vorganges hat jedoch gezeigt, daß man auch dieses Phänomen auf die beiden Grundtypen einer Quellungssteigerung makromolekularer, aufladbarer Kolloidstrukturen durch in Lösung befindliche Quellungskatalysatoren nämlich auf Ladungsquellung und auf hydrotrope Quellung zurückführen kann. Es dürfte allerdings wenig Beispiele geben, wo sich diese Interpretierung so zwanglos durchführen läßt, wie im vorliegenden.

Zusammenfassung

1. Salizylsäure in gesättigter wäßriger Lösung bewirkt bei Kollagen eine Ladungsquellung. In äthylalkoholischer Lösung höherer Konzentration (> 10%) findet hingegen eine lyotrope Quellung des Kollagens statt, die mit zunehmender Konzentration bis zum Auftreten von Verleimungserscheinungen ansteigt.

2. Läßt man auf das System Kollagen-Salizylsäure-Äthylalkohol Wasser einwirken, so ist vorübergehend und abhängig von den dabei auftretenden Diffusionsvorgängen eine Quellungssteigerung zu beobachten (konzentrisches Wandern einer glasigen Quellungszone von der Peripherie ins Innere des Kollagenstücks). Diese Erscheinung läßt sich auf ein Zusammenwirken von lyotroper Quellung und Ladungsquellung zurückführen.

3. Aus den Quellungserscheinungen und den unterschiedlichen Einflüssen von Salizylsäure und Phenol auf die Doppelbrechung der kollagenen Faser werden Vorstellungen über die Art der Anlagerung von Phenol bzw. Phenolcarbonsäure an die Kollagenmoleküle abgeleitet.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem

Zur Synaerese von Kartoffelstärke-Gelen[1])

Von Klaus Ohm und Josef Reitstötter

Mit 2 Abbildungen

Als Synaerese wird in den Lehrbüchern der Kolloid-Chemie im allgemeinen der bei der Alterung von Gelen vielfach beobachtete Austritt von Flüssigkeit aus dem Gel beschrieben, der „spontan" ohne nachweisbare sekundäre Einflüsse von außen erfolgt[2]), womit auch der plötzliche Flüssigkeitsaustritt gemeint sein soll. Eine Musterung des Schrifttums ergab aber, daß man sich vielfach zwar mit Erklärungsversuchen abgemüht hat, zur Beantwortung der Frage, wie die Flüssigkeitsabsonderung überhaupt zustande kommen kann, doch fanden wir keine plausiblen Deutungen für den besonders charakteristischen plötzlichen spontanen Beginn des Flüssigkeitsaustritts. Es erschien uns daher berechtigt, die Frage zu stellen: Gibt es denn wirklich einen plötzlichen „spontanen" Flüssigkeitsaustritt bei der Alterung von Gelen, oder ist der beobachtete Flüssigkeitsaustritt die Folge vorhergehender Vorgänge?

Als Objekt unserer Untersuchungen wählten wir aus Gründen des technischen Interesses Kartoffelstärke, die an sich bekanntlich eine schlechte Wasserbindung aufweist.

Einfaches Kochen von Kartoffelstärke führt zu einem zähen Kleister. Formelastische Gele erhielten wir durch Erhitzen der Stärkesuspensionen in Wasser von 75—80° während 30 Min.[3]) Bei dieser Temperatur liegt das Maximum der Strukturviskosität. Die Verkleisterung wird nur bis zu der optimalen Strukturausbildung der Stärkekörner getrieben. Konserviert wurden die Gele mit „Nipagin Kombination forte" der Fa. Julius Penner A. G., Berlin, dessen Konzentration im fertigen Gel wir auf 0,2% einstellten. 4 proz. Stärkezubereitungen und solche mit geringeren Gehalten an Stärke bilden keine Gele, es entstanden nur zwei Schichten mit scharfer Trennungslinie: oben eine wasserklare unten eine weiße wenig zähe Schicht. Die 6—8 proz. Proben bildeten elastische Gele, die sich bald trübten, sie sonderten auch nach Wochen keine Flüssigkeit ab. Bei 5proz. Proben trat dagegen deutlich Synaerese ein. Wir benutzten daher für die Durchführung unserer Versuche nur Gele dieser Konzentration.

[1]) Nach der gleichlautenden Diplomarbeit von Klaus Ohm, T. U. Charlottenburg.

[2]) A. Kuhn, Kolloid-Chem. Taschenbuch, 3. Aufl. (Leipzig 1948), S. 343).

[3]) E. Wiegel, Kolloid-Z. **62**, 310 (1933).

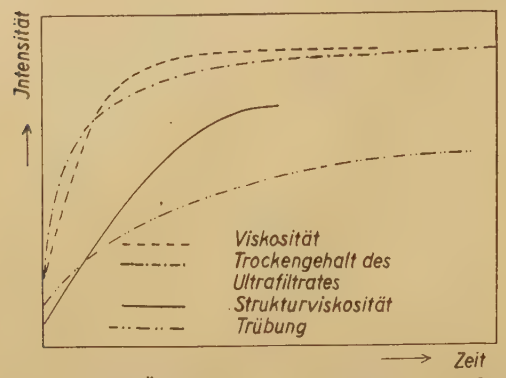


Abb. 1 Zeitliche Änderungen der Viskosität, des Trockengehaltes, der Strukturviskosität und der Trübung von Kartoffelstärkegelen während der Lagerung bei Zimmertemperatur

Welcher Vorgang die Synaerese auch verursacht, ob Kristallisation[4]), Desolvatation[5]), Aggregation[6]) oder Koagulation[7]), jeder dieser Vorgänge müßte eine Änderung irgendwelcher anderer Eigenschaften des Gels hervorrufen, die dann ebenfalls plötzlich auftreten müßte.

Die Verfolgung der zeitlichen Änderungen der Viskosität, der Trübung, des pH-Wertes, des relativen Gehaltes an Amylose und Amylopektin, sowie des Trockengehaltes im Ultrafiltrat ergab aber keine Unstetigkeit. In Abbildung 1 sind diese Verhältnisse in schematischer Darstellung veranschaulicht. Die Änderungen der jeweils beobachteten Eigenschaften beginnen unmittelbar nach der Gelbildung zunächst mit großer Geschwindigkeit, die dann mit fortschreitender Alterung abnimmt.

Die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Synaerese, insbesondere die Bestimmung des Beginns der sichtbaren Abscheidung von Flüssigkeit gab ein anderes Bild. Die im Schrifttum beschriebenen Methoden[8]) zur Verfolgung der Synaerese, die auf einem Abgießen oder Abfließenlassen der ausgeschiedenen Flüssigkeit durch eine durchbohrte Porzellanplatte beruhten, erwiesen sich als unbrauchbar, da Kartoffelstärke-Gele keine genügende Formelastizität aufweisen, um als zusammenhängendes Gel frei auf der Filterauflage liegen zu bleiben. Wir mußten daher auf eine freie Lagerung des Gels verzichten und benutzten eine Anordnung bei der das Gel während der Alterung sozusagen getragen wurde, vermieden aber ansonsten jede größere mechanische Beanspruchung der Gele, da bekannt ist, daß solche die Synaerese stark beeinflussen[9]).

Um die aus dem Gel sich mit der Zeit abscheidende Flüssigkeitsmenge messend verfolgen zu können, lagerten wir das Gel auf einem feuchten Papierfilter in einem Trichter. Das Gel wurde durch das nasse Filterpapier und das zwischen Gelwandung und Trichterwandung befindliche Wasser sozusagen getragen. Bestimmt wird die abfiltrierte Flüssigkeitsmenge, wobei wir die Versuchsanordnung derart trafen, daß die Filtration erst nach bestimmter Alterungszeit freigegeben wurde.

Es wurden 45 ccm 5 proz. Gel auf Weißbandfilter von Schleicher und Schüll in einen Analysen-Glastrichter gebracht. Das Abflußrohr des Trichters wurde bis auf 1 cm Länge abgesprengt und unten verschlossen. Nach wechselnden Zeiten wird es geöffnet. Die daraufhin abfließende Flüssigkeitsmenge wurde in Meßröhren aufgefangen und die abgeflossene Menge laufend bestimmt.

Abbildung 2 veranschaulicht die Abhängigkeit der abgeflossenen Flüssigkeitsmenge von der Alterung des Geles. Auffallend ist, daß die Zeit der Alterung des Geles vor dem Beginn des Filtrierens einmal von Einfluß ist auf die Menge ausgeschiedener Flüssigkeit, zum Anderen aber auf den Beginn der plötzlichen Flüssigkeitsabsonderung. Je länger das Gel gealtert hat, desto früher findet der spontane plötzliche Flüssigkeitsaustritt statt.

Wir glauben, daß die von uns angewandte mechanische Sicherung des Geles bewirkt, daß dieses länger in seiner Struktur erhalten bleibt, es ist sozusagen mechanisch stabilisiert.

Je länger es stabilisiert erhalten wird, um so empfindlicher ist es dann gegen Wasserverlust, d. h. desto eher tritt der plötzliche „spontane" Flüssigkeitsaustritt ein. Dies scheint uns außerdem charakteristisch für Kartoffelstärke zu sein, denn wir konnten uns davon überzeugen, daß er bei der hydrophileren Maisstärke nicht zu beobachten war, bei der die Verhältnisse anders liegen dürften. Die bei Verwendung von Gelen aus Kartoffelstärke festgestellten Kurven zerfallen, wie Abbildung 2 deutlich veranschaulicht, in zwei Teile. Man kann sich vorstellen, daß das Wasser auf zweifache Art gebunden wird. Kapillar in den Zwischenräumen der Stärkekörner und in den Stärkekörnern selbst. Anscheinend beginnt sofort

[4]) Liepatoff, Biochem. Z. **192**, 91 (1928); Kolloid-Z. **43**, 396 (1927).
[5]) A. Kuhn, Kolloid-Z. **46**, 299 (1928).
[6]) W. Heller, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 43 (1938).
[7]) A. Kuhn, Kolloid-Z. **46**, 299 (1928).
[8]) Liepatoff, Kolloid-Z. **43**, 396 (1927).
[9]) A. Meyer, Kolloid-Beih. **5**, 1 (1913).

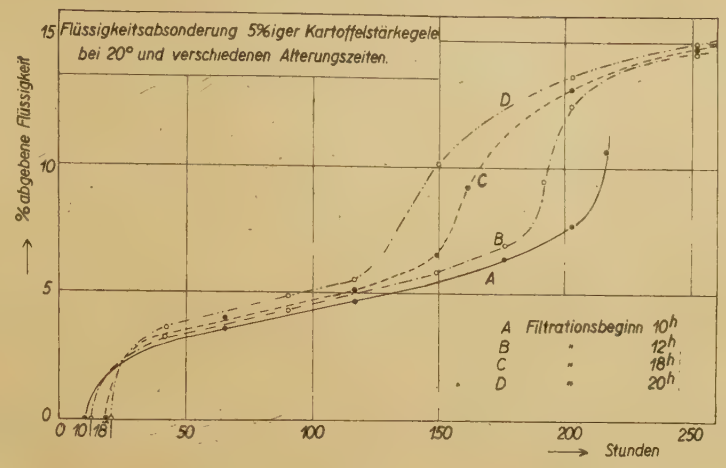


Abb. 2

nach der Herstellung des Gels ebenfalls die Entquellung der Stärkekörner. Dieser Vorgang scheint ebenso stetig zu verlaufen, wie die in Abbildung 1 schematisch dargestellten Vorgänge. Die aus den Stärkekörnern bei der Entquellung austretende Flüssigkeit tritt aber zunächst nicht aus dem Gel aus, sie wird noch kapillar gebunden, bis das Gel an kapillargebundener Flüssigkeit gesättigt ist. Wird dieser Punkt überschritten, so tritt Flüssigkeit aus, die visuell beobachtete Synaerese tritt plötzlich „spontan" ein.

A. Kuhn, mit dem wir die experimentell gewonnenen Ergebnisse schriftlich diskutierten, brachte den nachstehenden Vergleich: Liegen die Verhältnisse nicht so wie bei einem trockenen Schwamm, der mit einer Wasserleitung verbunden wird? Auch dieser Schwamm läuft zunächst voll Wasser, ohne daß Flüssigkeit austritt, bis er ganz plötzlich zu tropfen beginnt. Bei dem Gel der Kartoffelstärke dürften die Verhältnisse in der Tat ähnlich liegen. Es findet in stetiger Weise eine Entbindung von Wasser statt, die aber zunächst den Gelschwamm nur anfüllt, denn kontrahiert sich der Kolloidanteil und das Wasser tritt aus.

Diskussionsbemerkungen

A. Sippel (Freiburg i. Br.). Beim Vorgang der Wasserabscheidung aus Stärkegelen dürfte zwischen zwei Erscheinungen unterschieden werden müssen: erstens dem allgemeinen Erscheinungsbild der Synärese, die bei verschiedenartigen Gelen verschiedenartig bedingt auftritt und einer speziell bei Stärkegelen auftretenden erstmals von Katz-Amsterdam genau studierten Erscheinung, nämlich der sog. Retrogradation der Stärke, welche bekanntlich die Ursache des sog. Altbackenwerdens des Brotes ist, und unter reversibler Änderung des Röntgenspektrums (und des Absetzvolumens in Wasser aufgeschlämmten Brotes) verläuft.

Es müßten zunächst die ursächlichen Zusammenhänge zwischen diesen Erscheinungen geklärt werden.

A. Kuhn (Geisenheim). Auf die Frage nach der Bedeutung der Retrogradation für die Synärese möchte ich meinerseits fragen, wie es damit bei der Maisstärke steht, die doch keine Synärese zeigt. Die Retrogradation an sich erklärt die Synärese nicht, da die Retrogradation viel allgemeiner ist als die nur unter bestimmten Bedingungen eintretende Synärese.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Über Ionotropie

Von Heinrich Thiele

Die gerichtete Koagulation von anisotropen Kolloiden, die richtende Wirkung von Ionen auf Mizellen unter Bildung eines chemogenen Gels wird als Ionotropie bezeichnet[1]). Man beobachtet die gerichtete Koagulation an dünnen Solschichten, in welche zentral ein Elektrolyt hineingebracht wird, welcher allmählich in das Sol diffundierend die Mizellen zuerst ordnet und dann zu einem Gel koaguliert. Als Sole mit anisotropen, hydrophilen Teilchen eignen sich Vanadinpentoxyd, Hg-sulfosalizylsäure, Eisenoxyd, Graphitsäure, Seifen, Bentonit, Benzopurpurin und andere.

[1]) H. Thiele, Naturw. **34**, 123 (1947) und Z. Naturforsch. **3b**, 7 (1948); H. Thiele u. H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).

Mit Liesegangringen[2]) und den periodischen Niederschlägen besteht nur eine entfernte Verwandtschaft, denn Liesegangringe bilden sich aus zwei Ionen als ein isotroper, kristalliner Niederschlag in einer Gallerte oder in einem Kapillarsystem. Rungebilder[3]) sind Diffusionsfiguren meist farbiger Stoffe in einem Kapillarsystem, welche sich durch andere Stoffe beeinflussen lassen. Traubesche Membranen sind unlösliche Niederschläge als Reaktionsprodukt von zwei Ionen in Form von unregelmäßig gestalteten Membranen. Als Kristallisation wird die geordnete Anlagerung von Ionen oder Atomen definiert. Die Myelinformen der Ölsäure mit Ammoniak sind unregelmäßige Schläuche von geringer Ausdehnung. Auf Bezirke noch geringerer Ausdehnung beschränkt sich die gerichtete Adsorption an Grenzflächen.

Daß Ionen eine richtende Wirkung auf anisotrope Kolloide haben, wurde früher festgestellt und nun durch quantitative Messungen bestätigt. Ob man feste Kristalle oder Elektrolytlösungen anwendet, ist ohne Bedeutung. Die Geschwindigkeit der Gelbildung beträgt im Mittel 1 mm/h. Man kann doppelbrechende Gele mit 20 cm Durchmesser und mehr darstellen. Ein einmal gebildetes ionotropes Gel läßt sich durch einen zweiten Ionenstrom nicht mehr verändern. Feucht sind die Gele einige Zeit beständig, nach dem Eintrocknen bleiben nur wenige Gele mit Teilchen von fibrillarer Struktur noch doppelbrechend. Laminare Teilchen legen sich beim Eintrocknen schieferig übereinander.

Eine Untersuchung der Ionotropie umfaßt den Einfluß 1. der verschiedenen Ionen, 2. der verschiedenartigen Mizellen und 3. der äußeren Bedingungen. Quantitativ bestimmt und gemessen wird der Grad der Ausrichtung der Mizellen durch Ionen an dem gemittelten Wert der Doppelbrechung der Gele unter vergleichbaren Bedingungen mit einem Kompensator im Polarisationsmikroskop. Dabei haben sich folgende Beziehungen ergeben[4]). Mit zunehmendem Radius des Gegenions sinkt die richtende Kraft in der lyotropen Reihe Li > Na > K > Rb > Cs und Mg > Ca > Sr > Ba. Dagegen steigt die ionotrope Wirkung mit zunehmendem Radius des Nebenions in der Reihe F < Cl < Br. Logarithmiert man die Werte der maximalen Ausrichtung gemessen am Gangunterschied $\gamma\lambda$, so ergibt sich für die Alkalien und die Halogene folgende Regel: Die maximale Ausrichtung ist umgekehrt proportional der vierten Potenz des Radius vom Gegenion und direkt proportional der dritten Potenz des Radius vom Nebenion multipliziert mit einem empirisch bestimmten Solfaktor. Diese Regel gilt unabhängig von der Art des Kolloids. Außer dem Radius ist auch die Ladung der Ionen von Einfluß. Zweiwertige Ionen richten stärker aus als einwertige, aber eine bestimmte Gesetzmäßigkeit ließ sich bisher nicht finden insbesondere bei den dreiwertigen und vierwertigen Ionen.

Der Vorgang der Ausrichtung der Kolloidteilchen durch Ionen verlangt eine Betrachtung der Teilchen als Multipole, welche sich senkrecht zum Ionenstrom einstellen. Dipole würden sich parallel zum Feld richten. Messungen der Ionendiffusion in Solen haben ergeben, daß keine induzierten Multipole und keine Multipole aus Ionenadsorption vorliegen, sondern es müssen spontane Multipole vorhanden sein. Bei Solen mit anisotropen Teilchen nimmt das Diffusionspotential von Elektrolyten mit steigender Solkonzentration ab. Diese Potentialabnahme wird an Solen mit isotropen Teilchen nicht beobachtet. Daraus schließen wir auf keine einfache mechanische Behinderung der Ionendiffusion durch die Solteilchen, sondern sehen darin eine Schwächung des elektrischen Feldes durch die Kraft, welche zum Ausrichten der Mizellen gebraucht wird.

Zunehmende Viskosität und abnehmende Temperatur erhöhen den Grad der Ausrichtung. Auch manche thixotrope Gele lassen sich durch Ionendiffusion in ionotrope Gele umwandeln. Eine thermische Bewegung der Solteilchen erscheint demnach als nicht notwendig.

Sole mit verschiedenartigen Mizellen zeigen besondere Erscheinungen. Sie bilden mit den meisten Ionen sternförmige Gele mit Strahlen, die von dem Elektrolyten ausgehen — Asteride*). Die dunkleren Strahlen sind beim Vanadinpentoxyd negativ doppelbrechend, die helleren sind positiv doppelbrechend.

Die Gestalt dieser asteriden Formen hängt ab von der Art des richtenden Gegenions

[2]) R. E. Liesegang, Reaktionen in Gallerten (Dresden 1932).

[3]) E. Deiss, Kolloid-Z. 89, 146 (1939).

[4]) H. Micke, Dissertation (Kiel 1949). Über die Ergebnisse wird demnächst an dieser Stelle ausführlich berichtet.

*) aster = Stern.

und ist spezifisch für dieses. Einige Ionen bilden homogene ionotrope Gele. Löst man durch Elektrolyt die Teilchenaggregate im Vanadinpentoxydsol auf, so daß nur eine Art von Teilchen im Sol übrigbleibt, so erhält man ebenfalls homogene Gele. Asteride, ionotrope Gele erfahren bei der Alterung eine heterogene Synärese. Die helleren Strahlen schrumpfen stärker ein als die dunkleren.

Die Anwendung der Ionotropie erstreckt sich, soweit zu übersehen, auf Vorgänge bei der Polymerisation. Manche Formen der Gele haben Ähnlichkeit mit Wuchsformen natürlicher Gebilde. Sie können mit der gebotenen Zurückhaltung zunächst als Modelle[5]) für das Entstehen und das Wachstum gewisser Bildungen der Mineralogie und Biologie dienen.

[5]) H. Thiele, Zur Bildung organischer Strukturen. Universitas, erscheint demnächst.

Physikalische und physiologisch-biologische Effekte und Anwendungsmöglichkeiten unipolar geladener wäßriger Aerosole*)

Von Johann-Ludwig v. Eichborn (Königstein|Taunus)

Mit 1 Abbildung

Einleitung

Im folgenden wird über einen Komplex bemerkenswerter Erscheinungen berichtet, welche durch unipolare Luftraumladung hervorgerufen werden.

Dabei steht die Wirkung von wäßrigen Großionen im Vordergrund der Betrachtungen. Ihre Herstellung erfolgt nach patentierten Verfahren. Nach niedergeschriebenen Beobachtungen des Erfinders H. Barthel und (großenteils unveröffentlichten) Versuchsergebnissen von Technikern und Medizinern wird zunächst versucht, einige kolloid-physikalische Gesichtspunkte zu gewinnen, und eine erste Sammlung einschlägiger Literatur erstrebt. Dabei findet ausgewählte neuere bioklimatische eine besondere Berücksichtigung. Barthel hat nämlich, von der Technik der Inhalationskammern und Klimaanlagen her ursprünglich vor allem mit Medizinern zusammengearbeitet. So liegen neuere Veröffentlichungen fast nur von dieser Seite vor, wobei die physikalischen Vorstellungen und Grundlagen stark zurücktraten. Seitens reiner Physiker begegnete der Erfinder sogar mancher Ungläubigkeit nicht nur wegen der durch kolloide Zustände verursachten Besonderheiten, sondern auch, weil die medizinischen Anwendungen auf den immer wieder skeptisch betrachteten Zusammenhang zwischen Luftelektrizität und lebendem Organismus zielen. So schreibt noch 1929 B. Gutenberg, nachdem er eigenartige Fälle der Fernwetterfühligkeit von Lebewesen beschrieben und er A. Gockel und A. Wiegand zitiert hat, welche in neuerer Zeit auf die Bedeutung luftelektrischer Einflüsse erstmals wieder hinwiesen, insbesondere auf die von sprunghaften Änderungen und Schwankungen des Potentialgefälles (seiner zeitlichen „Feinstruktur" oder oder „Unruhe"), bei einer systematischen wissenschaftlichen Untersuchung dieser Probleme seien noch recht wertvolle Ergebnisse zu erwarten, aber: „Leider ist immer noch die Ansicht anzutreffen, daß derartige Untersuchungen schon an und für sich unwissenschaftliche seien" (l. c. S. 980[1]).

Dieser Ansicht hat in Deutschland wohl der Forschungsbericht von F. Dessauer ein Ende bereitet, welcher für eine neue Zusammenarbeit von Physik und Medizin in dem späteren Kais. Wilh. Inst. f. Biophysik das erste Institut dieser

*) insbesondere nach Verfahren H. Barthel.

[1]) Vgl. auch: Ähnlichkeit der physiologisch-psychischen Vorahnung von Gewitter und von Erdbeben l. c. S. 986, hierzu u. a. F. Linke; Zusammenhang des Einflusses elektr. Felder auf hierfür besonders sensible Menschen mit der Wünschelrutenreaktion S. 987, wo u. a. die Zimmerversuche von Haschek u. Herzfeld zit. Nach ihnen reagieren Rutengänger, wenn sie künstliche inhomogene elektr. Felder durchschreiten und ihr Körper somit zeitliche Feldschwankungen erlebt. Neuere Ergebnisse vgl. Reiter und Kampik, sowie Wüst.

Eine etwas ältere Übersicht über das gesamte Fragengebiet von A. Schmid zeigt, daß bereits mit der Entdeckung des luftelektrischen Feldes im 18. Jahrhundert eine lebhafte Erforschung luftelektrisch-physiologischer Effekte auf Mensch, Tier und Pflanze positive Ergebnisse aufwies, jedoch infolge der Kompliziertheit der Zusammenhänge mit Nebenumständen, daraus resultierender Widersprüche von Versuchen seither immer wieder auf Ablehnung stieß.

Art in Deutschland schuf. Die Arbeiten dieses Institutes über (mittels kolloiden Ionen aus Staub von MgO u. a.) unipolar beladene Luft waren dem ähnlichen Grundgedanken entsprungen, daß neben Luftdruck, Feuchte, Temperatur noch eine weitere Klimakomponente für die Organismen von Bedeutung sei. Sie sind hier zu erwähnen[2]) neben vorwiegend medizinisch inspirierten Arbeiten amerikanischer und russischer Autoren, die von Küster und Frieber ausführlich und kritisch besprochen wurden. Küster hat sich um die weitere medizinische Erforschung der klinischen Phänomene, neben Lampert, der mit der Dessauerschen Apparatur weiterarbeitete (s. Küster-Frieber), vor allem auch in planmäßigen Tierversuchen selbst Verdienste erworben und dabei die Weiterentwicklung des Barthelschen Verfahrens gefördert. Durch die Erzeugung wäßriger Träger an einer Hochspannungselektrode nimmt dieses unter den sonst bekanntgewordenen eine Sonderstellung ein.

I. Herstellung der Aerosole, Eigenschaften

1. Ohne Ladung

Bereits ohne die später eingeführte Aufladung erzielte nach Küster u. Günzler die Wassmuth-Barthelsche Düsenkonstruktion einen sehr hohen Dispersitätsgrad. Die Autoren fanden bei Zerstäubung wäßriger Lösungen eines vom Menschen und höheren Organismus verträglichen, in der Literatur zuerst von Gerlach beschriebenen bakteriziden Desinfektionsmittels „Sano“[3]) eine zehnfach höhere „Anzahl größter Tröpfchen“ auf gleicher Auffangfläche als mit sonstigen Konstruktionen. Ein von den Autoren aus ihren Zerstäubungsversuchen erschlossener, bemerkenswerter Effekt bestand darin, daß die Tröpfchen der wäßrigen Sano-Lösung bei Zerstäubung mittels komprimierten Wasserdampfes sich in den Kondensationstropfen des expandierten Dampfes nicht ohne weiteres auflösten, sondern als kolloide Partikel erhalten blieben. Ob hierbei doch schon eine nicht beabsichtigte Aufladung durch den Zerstäubungsvorgang (Lenard-Effekt) an der Düse eine Rolle spielte, wurde damals nicht festgestellt. Spätere Messungen von Janitzky in einer mit versprühtem Wasser aus dieser Düsenart angereicherten Luft ergaben einen Überschuß von 5800 negativen Ladungen über 3500 positiven je cm³ Luft. Die Frage der gehemmten Auflösung geladener Sprühtröpfchen in wäßrigem Medium spielt insbesondere bei der Frage des Eindringens in die Lungenschleimhäute und etwa ins Blut eine Rolle. Daß auch ungeladene größere Tropfen infolge von Gasadsorption bereits Verzögerungen dieser Art erleiden, zeigten kürzlich Benedicks u. Sederholm[4]).

2. Mit Ladung

Der Dispersitätsgrad der versprühten Flüssigkeit läßt sich ohne Erhöhung des Dampf- bzw. Luftdruckes vor der Düsenöffnung wesentlich steigern durch Aufladung mittels elektrischer Spannung und Isolierung der Düse gegen Erde. Um die für medizinische Anwendungen unerwünschte Erzeugung von Ozon und Nitrosegasen durch Spitzenentladungen an scharfer Düsenkante zu vermeiden, konstruierte Barthel eine Kugeldüse, die als Metallkugel von etwa 4 cm Durchmesser durch eine Öffnung von oben mit Druckluft und Flüssigkeit gespeist wird. Die eingepreßte Flüssigkeit (Druck von wenigen atü) wird durch feinste Schlitze, die äquatorial von innen an die Kugeloberfläche führen, versprüht. Die mit steigender Spannung abnehmende maximale Tropfengröße erreicht kolloide Abmessungen mit etwa 50 kVolt. Bei medizinischen Anwendungen wird nach den unterschiedlichen Erfahrungen mit positiven und negativen Luftionen fast ausschließlich mit negativer Spannung von —30 bis —80 kV gearbeitet (s. Abb. 1).

Nach Barthel kommt im allgemeinen ein Hochspannungstransformator und Glühkathodenventil-Einweggleichrichtung in Anwendung, doch ist auch eine transportable Einrichtung mit Influenzmaschine von ihm entwickelt worden. Mit Elektrisier- oder Influenzmaschine ist auch von früheren Forschern, die bereits Luftionentherapie trieben (s. Anm. 1) und in neuerer Zeit von Tschijewsky (Lit. zit. Küster-Frieber) gearbeitet worden. Dieser führte die Spannung einem isolierten Drahtnetz zu, das mit feinen Spitzen versehen war, und befeuchtete die Luft zusätzlich. Bei der Dessauerschen Apparatur wurde die Unipolarität der Raumladung mittels Hindurchblasen von glühelektrisch erzeugten und durch Adsorption aus Luftbestandteilen auf kolloide Größe anwachsenden Kleinionen beiderlei Vorzeichens durch ein Gitter an hoher elektrischer Spannung (+ bzw. —8 kV) gegen Erde erzielt. Sofern diese Spannung eine Pulsation und Knicke in ihrem zeitlichen Verlauf aufweist, dürften sie sich auch bei der Des-

[2]) Eine Übersicht brachte B. Rajewsky.

[3]) „Sano“ enthält Na-hypochlorid mit Na OH und Borsäure in wirksamer instabiler Form, nach Barthel und Waßmuth.

[4]) Vgl. im Zusammenhang mit Hystereseerscheinungen bei Benetzungsgleichgewicht näheres bei v. Eichborn, dort selbst Hinweis auf weitere Lit.

Abb. 1 Hochspannungs-Versprühanlage für unipolar geladene Aerosole mit Wetterfertiger nach Barthel-Küster für Ionenluft-Bad. Aus dem Trichter tropft Flüssigkeit in die darunter befindliche Schale. Von dort wird sie zu der Barthelschen Kugeldüse geleitet, die in der Mitte unter dem isoliert aufgehängten Brett aus isolierendem Material zu erkennen ist. Der Düse wird Hochspannung durch das Kabel an der linken Schmalseite und Druckluft an der hinteren Breitseite des Brettes durch die Rohrleitung mit isolierendem Zwischenstück zugeführt. Durch die an isolierenden Rohren hängenden Kugelsiebe (z. B rechts über der Tür) kann in den Klimaraum ferner gereinigte und temperierte Frischluft geführt werden, die durch Hochspannungszuführung an die Siebe gleichfalls unipolar aufgeladen wird

sauerschen Methode im Ionenstrom, der vom Körper aufgenommen wird, bemerkbar machen. Bei der Barthelschen und erst recht bei der Tschijewskyschen ist das sicher zu erwarten und nach Ansicht des Verf. im Hinblick auf die physiologische Wirksamkeit zeitlicher elektrischer Feldfeinstruktur (s. Einl.) zu beachten, wenn Ergebnisse nach verschiedenen Luftionenerzeugungsmethoden verglichen werden.

Freilich fehlt es bisher nicht nur an oszillographischen Messungen, sondern auch z. B. in sehr vielen Fällen an Messungen der Ionenbeweglichkeit, Ladungsdichte und Ionendichte im Raum. Anläßlich einer von Küster u. Frieber zit. Dissert. von Besserer waren mit Küster-Barthelscher Apparatur „etwa 10^6 unipolar negative Ionen in $1 cm^3$" gefunden. Das entspräche $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der Angaben für Ionendichte mit Dessauer-Apparaturen (l. c.). Es ist jedoch nach J. J. Nolan und J. G. O'Keefe (zit. Israel) bei Versprühen von Wasser in hohen elektrischen Feldern mit bis zu 1000-facher Elementarladung je Partikel zu rechnen, während alle diese „Ionendichte"-Angaben unter der Annahme einfach geladener Ionen gemessenen Ladungsdichten erschlossen, d. h. diesen einfach gleichgesetzt sind. Für die Leitfähigkeit des Aerosols muß bei derartiger Konzentrierung der gesamten Ladungen je cm^3 auf eine geringere Anzahl Träger kein Unterschied resultieren, soweit man mit gleicher Größenordnung der Trägerdurchmesser rechnen kann. Denn die elektrische Leitfähigkeit (spez.) ist das Produkt aus Summe der positiv. und negativ. Ionenbeweglichkeiten (Geschwindigkeiten im elektrischen Einheitsfeld) und der aus positiv. und negativ. Ladungsdichte resultierenden Gesamtraumladungsdichte und bei gleicher Größe der Träger ist ihre Beweglichkeit proportional ihrer Ladung[4a]). Dagegen könnten die Stabilität und die Tiefe des Eindringens solcher hochzähliger Ladungsträger in flüssigem Medium bedeutend vermehrt sein. Auch aus diesem Grunde sind jedenfalls Ergebnisse der Luftionenwirkungen nach verschiedenen Erzeugungsmethoden nicht ohne weiteres vergleichbar.

II. Physikalische Effekte

1. Primäre physikalische Effekte

11. Bei eingeschaltetem Feld

Wir beschränken uns wieder auf die Barthelschen Ergebnisse. Solange Hochspannung an der Düse, wird das Wasser in hochdisperser Form, in geladene „Mikronen" versprüht. Bei höherer Spannung verschwindet jede sichtbare Trübung der Luft und es wird sogar vorhandener Nebel aufgelöst. Wenn manche Wirkungen direkt proportional der Spannung an der Düse gefunden wurden, kann man einfache Proportionalität der Mikronen-Ladung oder umgekehrte Proportionalität des Mikronen-Halbmessers mit der Spannung vermuten. Höherer Ladung ist cet. par. höherer Dispersitätsgrad (und höhere Stabilität) des Aerosols zuzuschreiben. Andererseits erfordert kleinerer Tröpfchenhalbmesser, d. h. kleinere, mit diesem proportionale Kapazität der Tröpfchen, für gleich hohe Aufladung eine umgekehrt proportional höhere elektrische Spannung zwischen Tröpfchen und Umgebung im Augenblick ihrer Entstehung an der Düse.

Im übrigen liegt kein Grund für eine Beschränkung der Mehrfachladung auf Träger von mehr als 100 Å vor, welche nach Arendt u. Kallmann und nach Millikan (s. b. Israel) als untere Grenzgröße gilt, bis zu der noch die Abstoßungs-

[4a]) Zwischen den Bestimmungen der Ladung und der Beweglichkeit der Träger fand Nolan allerdings noch Widersprüche, wie der Einblick in die Originalarbeit ergab. Die gemessenen Beweglichkeiten waren nicht proportional den Ladungen höher. Ob die Bestimmung der Trägeranzahl und damit der Ladung je Träger zu revidieren wäre oder die Durchmesser der hoch geladenen Träger unter Einfluß ihrer Ladung entsprechend vergrößert waren, ließen die Autoren dahingestellt.

kräfte gleichnamiger Ionen klein genug sind, um einen Zusammenstoß und Ladungsübergang im Sinne einer Ladungsvermehrung des einen Partners zuzulassen, wenn die Mehrfachladung zugleich mit dem Träger entsteht, wie es hier im Speziellen der Fall ist; noch liegt kein Grund dafür vor, daß die Trägerladungen alle gleich groß, jedoch ist eine der Kapazität bzw. dem Radius der Teilchen proportionale Ladungsverteilung bei einer bestimmten Spannung der Düse im Augenblick der Ablösung anzunehmen[5]).

Ebensowenig wie die Bezeichnung „Ionen" hier die Vorstellung ionisierter Atome hervorrufen darf, ist die manchmal gebrauchte Bezeichnung „Ionisation" für die Herstellung des Aerosols nicht mit der Ionenpaarerzeugung durch kurzwellige Quanten (Ultraviolett, Röntgen) zu verwechseln. Andererseits sprechen Beobachtungen, wonach bei Versprühen stärker konzentrierter Salzlösungen die vollkommene Unipolarität umso weniger erreicht wird, je konzentrierter die Lösung ist, dafür daß durch irgendwelche Trennungseffekte die elektrolytischen Ionen der Lösung auf die Mikronen ungleichmäßig verteilt werden[6]). Infolge des Druckes, unter dem die Lösung versprüht wird, ist ein Abschleudern auch ungleichnamig geladener Mikronen von der Düse in solche Entfernungen denkbar, wo das für sie bremsend wirkende Feld der Kugeldüse nur noch verhältnismäßig schwach ist[7]).

Die Mikronen haben alle Besonderheiten des Zwischenzustandes zwischen Molekül und makroskopischem Flüssigkeitströpfchen, obwohl sie Gebilde von Molekülhaufen der Größenordnung 10^5 bis 10^8 Moleküle von H_2O und gelösten Stoffen darstellen. Ihre hohe Ladung stabilisiert die gegenseitige Zerstreuung. Sie erklärt zugleich die zu beobachtende Zerstreuung von Nebel, welche zunächst dem bekannten Effekt der Nebelbildung durch Auftreten von Ionen (in der Wilsonschen Nebelkammer) zu widersprechen scheint. Dies klärt sich, wenn man die trocknende Wirkung des Barthelschen Aerosols bei hoher Spannung der Düse beachtet. Sie führt zu einer ungewöhnlichen Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf. Gelegentlich von Entnebelungsversuchen wurden rechnerische relative Feuchtigkeiten von 180 bis 200% gefunden. In Wirklichkeit handelt es sich darum, daß Wasserdampf in unsichtbar kolloider Form kondensiert wird. Die Tendenz der unipolar geladenen Mikronenwolke, Wasserdampf in dieser Form zu verdichten, ist so stark, d. h. m. a. W. der Wasserdampf-Gleichgewichtsdruck der Mikronen ist so niedrig im Verhältnis zum normalen Dampfdruck der herrschenden Temperatur, daß die ungeladenen sichtbaren Nebeltröpfchen „ausgetrocknet" werden. Es liegt der umgekehrte Vorgang vor zu dem Wachstum großer Tropfen auf Kosten kleiner wegen der Dampfdruckerhöhung kleiner Tropfen (nach Thomson).

Handelt es sich um wäßrige Lösung anstelle reinen Wassers, so ist auch bereits durch die Dampfdruckerniedrigung der Lösung eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Mikronen gegenüber reinwäßrigen Tropfen gegeben. Da mit der Aufnahme von Wasser die Konzentration eines Lösungstropfens abnimmt und sein Dampfdruck sich damit dem höheren reinen Wasser annähert, wird das Anwachsen von Lösungsmikronen über eine gewisse Größe hinaus automatisch begrenzt. Ein ähnlicher Vorgang der Selbstbegrenzung des Wachstums geladener Mikronen ist auch bei reinem Wasser als Träger zu vermuten, indem die Feldstärke an ihrer Oberfläche mit Zunahme der Größe bei konstantbleibender Ladung geringer und damit auch die Tendenz zur Anlagerung von H_2O-Dipolmolekülen u. a. kleiner wird.

Diese Deutung des Entnebelungseffektes wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei gleicher Temperatur die hy-

[5]) Nimmt man an, daß im Augenblick der Ablösung das Teilchen eine mit der Düse gleiche, definierte (maximale) Spannung U gegen Erde hat, so errechnet sich aus U und der Kapazität $C = \varepsilon_v r = 8{,}85 \cdot 10^{-14}$ Farad/cm . r eine maximale Ladung $Q = CU = 8{,}85 \cdot 10^{-14}$ Farad/cm · Ur, was mit $r = 100$ Å $= 10^6$ cm und $U = 50$ kV z. B. zu einer Ladung $Q = 8{,}85 \cdot 50 \cdot 10^{-17}$ Coulomb $\approx 7 \cdot 10^4$ Elemtr. Ladungen führt, also dem 70-fachen des von J. J. Nolan (als Durchschnitt- oder Maximal-?) Wert angegebenen (s. I, 2).

[6]) Barthel konnte dem Verf. nur allgemein die Gew. Konz. 1% als obere Grenze angeben. Der Nolansche Befund 1000-fach geladener Mikronen erscheint hiermit schlecht vereinbar, es sei denn, man nimmt zugleich an, daß im Fall von konz. Salzlösungen je einem bis 1000-fach gleichnamig mit der Düse geladenen Teilchen je nach dem Grad der Bipolarität der Raumladung eine mehr oder weniger vielfache Zahl einfach und zur Düse ungleichnamig geladener Teilchen beigesellt ist.

[7]) In Entfernung der Größenordnung wenige Meter beträgt das Feld bei den üblichen Spannungen nur 100 bis 200 Volt/meter, d. h. es ist dort von der Größenordnung des normalen luftelektr. Feldes in Erdnähe.

grometrisch gemessene relative Luftfeuchte mit Einsetzen der Ionisation um etwa 15% abnahm. Der Effekt entspricht ferner der trocknenden Wirkung auf wasserfeuchte Körper, welche Barthel aber im übrigen auch durch bloße trockne, über eine gegen das zu trocknende Gut elektrisch hochgespannte große Kugelelektrode geblasene Luft erzielen konnte (s. u.). Es ist umgekehrt auch auf erheblich unter die Raumtemperatur unterkühlten Oberflächen keine Wasserkondensation aus dem genügend hoch geladenen Aerosol festzustellen.

Für die Beurteilung der mannigfach festgestellten physiologischen Effekte ist noch eine Betrachtung der Ionenströmung im Feld Kugeldüse-Zimmerbegrenzung wichtig. Neben dem Konvektionsstrom infolge der Versprühung gibt es einen regelrechten Strom, der dem Feld und seiner etwaigen zeitlichen Struktur folgenden Ionen. Dieser muß auch beim Auftreffen der Mikronen auf Flüssigkeitsgrenzflächen innerhalb der Flüssigkeiten seine Fortsetzung finden, bis er auf gut geerdete Begrenzungen trifft. Als Strom durch den menschlichen Körper im Luftionenbad gibt Küster (1943), S. 140 bei seiner Apparatur nach Barthel 10^{-8} Amp an, während Lampert (l. c.) bei seiner Dessauerschem Prinzip nachgebauten AEG-Apparatur nur 10^{-10} Amp angibt. Leider ist in beiden Fällen sonst keine nähere Angabe gemacht. Da an anderer Stelle (l. c.) jedoch die Ladungsdichte bei der Dessauer-Apparatur mit 10 bis 20-fachem Wert wie bei Barthel angegeben wird, spricht dieses Verhältnis der Ströme für die bereits (I, 2) vermutete höhere Eigenladung und Beweglichkeit der Barthelschen Träger bei etwa gleicher Größe wie die Dessauerschen. Doch müßte für einen strengen Schluß der jeweilige Konvektionsstrom durch: Die Luftbewegung bei Dessauer[7a]), die Versprühung bei Barthel verglichen werden. Daß die hoch geladenen Mikronen als selbständige Hydratationskomplexe unter Umständen tiefer in die Flüssigkeit eindringen, die sich ihrem Weg entgegenstellt und auch sogen. „Membranen" im Innern eines biologischen Körpers unter Umständen durchdringen können, wurde auch (I, 1) bereits angedeutet.

12. Bei Abschaltung des Feldes

Denken wir uns das Hochspannungsfeld plötzlich abgeschaltet und auch die Wasserversprühung eingestellt. Dann wird die unipolare Mikronenwolke von einer hinter den Zimmerwänden spiegelbildlich anzunehmenden Bild-Wolke entgegengesetzten Vorzeichens, welche das Resultat der Influenzwirkung auf das leitend anzunehmende Wandmaterial ist, angezogen. Die Kraft ist proportional dem Quadrat der Trägerladung, die aus der Reibung mit der Luft resultierende Geschwindigkeit der Entladungsbewegung ebenfalls. Für relativ zur Trägergröße auffallend hohe Beweglichkeiten; d. h. auffallend hohe Trägerladungen im Sinne früherer Vermutungen spricht das von K. Kähler beobachtete auffallend rasche Abklingen der Raumladung des Barthelschen Aerosols nach Abschalten der Ionenerzeugung[8]). Auch bei den Entnebelungsversuchen fiel das rasche Eintreten der Nässung nach Abschalten der Zufuhr neuer Ionen auf, wobei auch Lösung von Salzen im versprühten Wasser keinen merklichen Unterschied ergab.

2. Sekundäre physikalische Effekte

21. In der Luft

Die Herabsetzung des Wasserdampfdruckes (Lufttrocknung) wurde (II, 11) besprochen. Zu erwähnen ist ferner die Entstaubung infolge Staubadsorption der Ionen und Staubtransport durch sie an die Zimmerbegrenzung.

Ein Effekt eigener Art ist die Beeinflussung der Schalleitfähigkeit bzw. Schallabsorption. Das unipolar geladene Aerosol wirkt schalldämpfend, damit allgemein echovermindernd und die gesamte Raumakustik verbessernd; insbesondere dämpft es die höheren Frequenzen, die bei Aufnahmeräumen für Radiosendungen durch aufgehängte Tücher ausdrücklich adsorbiert werden sollen, um nicht in die Sprach- und Musikmodulation zu gelangen. Eine solche Schall- und namentlich Ultraschallabsorption

[7a]) Edström (1932), welcher mit einer Dessauer-Apparatur arbeitete, gibt z. B. an: Ladungsdichte $10 \ldots 20 \cdot 10^6$ Elmtr. ldg./cm³, Luftstrom $2 \cdot 10^3$ cm³/sec, d. h. er hatte einen Einatmungsstrom von $20 \ldots 40 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ Coulb/sec $= 3{,}2 \ldots 6{,}4 \cdot 10^{-9}$ Amp. Bei Beachtung der Wiederausatmungsverluste an Ionen paßt das größenordnungsmäßig zu Lamperts Stromangabe.

[8]) Die Messungen K. Kählers an einer Barthelschen Apparatur in Potsdam sind leider als verloren zu betrachten. Nach priv. Mitt. von Dr. Israel.

ist infolge Umsetzung der Schallenergie über die erzwungenen Konvektionsschwingungen der Trägerladungen in elektromagnetische abgestrahlte Energie zu erwarten. Versuche über eine Art „Mikrophonwirkung" des Aerosols wären hierfür aufschlußreich.

22. An Oberflächen

Trocknungswirkung auf wasserfeuchte Körperoberflächen wurde schon erwähnt. Soweit mangelnde Kondensation von Wasserdampf an Oberflächen während Aufrechterhaltung der Ionenerzeugung beobachtet wird, muß in der Zeiteinheit an diesen mehr Wasser verdampfen, als durch die zuwandernden Mikronen hinzugeführt wird. Während an festen und nicht hygroskopischen Oberflächen die Mikronenmasse aufgelöst und verdampft wird, nachdem sie ihre Ladung durch den betreffenden Körper an Erde abgeführt oder ihn, falls er isoliert, aufgeladen hat, hat man an wasserlöslichen hygroskopischen wie flüssigen Oberflächen mit einer Resorption des ganzen Trägers samt seiner Ladung grundsätzlich zu rechnen. Zur Aufrechterhaltung der Wasserbilanz im Sinne einer Trocknungswirkung müssen dafür neutrale Wassermoleküle verdampfen.

Weitere Oberflächeneffekte sind die Beseitigung oder Verhinderung elektrostatischer Aufladungen durch entsprechende Polung des Aerosols, sowie die Beeinflussung der Oberflächentension durch Elektrokapillarwirkung einer Beladung der Oberfläche flüssiger Stoffe.

3. Sekundäre physikalisch-chemische Effekte

31. In Luft

Namentlich wenn die Mikronen nicht aus reinem Wasser bestehen, ergeben sich durch chemische Reaktionen an der großen Reaktionsoberfläche mannigfaltige Sekundäreffekte. Als Beispiel sei auf die von Küster u. Günzler bereits bei nicht geladenen „Sano"-Tröpfchen festgestellte Bindung des CO_2 der Luft hingewiesen (zu Sano s. Anm. 3). Das CO_2-Molekül ist ohne Dipolmoment, besitzt aber bereits eine merkliche Wasserlöslichkeit und damit Reaktionsmöglichkeit mit den in einem wäßrigen Mikron gelösten Stoffen. Entsprechend stärkere Effekte sind bei Dipol-Gasen zu erwarten, namentlich bei geladenen Mikronen.

Ob die festgestellte reizmindernde Wirkung Barthelschen Aerosols auf Tabakrauch, ferner die Wirkung der Beladung versprühter H_2S-haltiger Wässer oder von Ligno-Sulfid-Lösung, die versprüht wird, daß diese Geruch oder Reizwirkung verlieren, auf einer Veränderung der betreffenden Moleküle beruht oder ob sie mit der allgemeinen Beeinflussung der Geschmacksreizschwelle in natürlichem und künstlichem starken elektrischen Feld nach E. Kranz zusammenhängt, wäre noch zu untersuchen.

32. An Oberflächen

Namentlich bei Resorptionsfähigkeit und tieferem Eindringen geladener Mikronen sind an flüssigen und hygroskopischen Oberflächen chemische Reaktionseffekte mit Bestandteilen der wäßrigen Lösungsmikronen verstärkt zu erwarten.

III. Anwendungsmöglichkeiten der physikalischen Effekte

Nur in Form von Stichworten sei hier auf teilweise praktisch erprobte, teilweise im Versuchsstadium befindliche oder geplante Anwendungsmöglichkeiten der Erscheinungen auf technischem Gebiet hingewiesen:

Herabsetzung von Zeit- und Wärmeaufwand bei Trocknungsprozessen. Unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Feuchtigkeit des Trocknungsgutes wie des Trocknungsmediums wurde bei Anwendung Barthelschen Aerosols eine Steigerung der verdampften Wassermenge je Zeiteinheit bis auf das Dreifache festgestellt. Bei angewandter Hochspannung von nur 30 kV, wobei höhere Spannungen noch bessere Ergebnisse bringen, wurde eine gleichmäßigere Körnung des getrockneten Materials gegenüber einer Trocknung durch Wärme und Verfeinerung der Korngröße auf $^1/_5$ erzielt. Gegenüber Vakuumtrocknungsverfahren sind bei diesem Verfahren die geringen Betriebskosten hervorzuheben. Daß das Verfahren bei intrazellulär gebundenen Wasser, z. B. von Gemüse, keine Vorteile bieten kann, liegt in der Natur des Verfahrens und muß beachtet werden[9]).

[9]) Trocknungsversuche an Lebensmitteln (Gemüse und Quark) nach Barthelschem Verfahren unternahm während des Krieges im Auftrag d. Reichskuratoriums f. Technik i. d. Landwirtschaft Dr.-Ing. E. Rammler, VDI beratd. Ing. Dresden. An Textilien wurden 1948 Trocknungsversuche durchgeführt in der Fa. Poppe u. Co., Gummiwarenfabrik, Gießen. In diesen Fällen wurde nur mit geladener Luft gearbeitet. Bei einer nach dem Kriege i. d. Nähe von Köln eingerichteten Nudeltrocknungsanlage kam geladener Wasserdampf (Naßdampf) in Anwendung.

Bekämpfung von Störungen durch elektrostatische Aufladung bei technischen Verfahren, wie z. B. beim Spinnprozeß, wo die lästigen Fadenbrüche unter gewissen atmosphärischen Bedingungen durch eine elektr. Aerosolanlage vermieden werden können[10]).

Bekämpfung von Explosionsgefahr durch solche Aufladungen bei Herstellung und Lagerung bestimmter Rohprodukte und in Bergwerken (schlagende Wetter-Gefahr)[11]).

Beeinflussung chemischer Fabrikationsprozesse durch die angedeuteten sekundären Effekte, zu denen auch die Bildung von „aktiviertem Sauerstoff" seitens des Erfinders genannt wird.

Beseitigung von störenden Nebeln, z. B. Bodennebeln auf Flugplätzen[12]).

Klima-, vor allem Feuchtigkeitsregelung jeden Bestimmungszweckes in Fabrikations- und Arbeitsräumen.

Regelung der Raumakustik in Aufnahmeräumen für Rundfunksendungen, Vortrags- und Musiksälen, kombiniert mit Klimaregelung.

IV. Biologische Effekte

1. Vorbemerkung

So alt wie die Anwendung und Feststellung biologischer Effekte künstlicher Ionisation der Luft ist[13]), so wenig ist doch bekannt über irgendwelche physiologischen Einzeleffekte. Sie seien daher zurückgestellt hinter eine Übersicht über die allgemeinen Lebenseffekte und klinisch-therapeutischen Erfahrungen, einschließlich Tierversuchen, teils nach Angaben von Barthel, teils nach Küster u. Frieber.

2. Pflanzen, Bakterien, Insekten

Es ist allgemein der schon im 18. Jahrhundert (Bertholon, s. Anm. 13) erkannte Unterschied der Wirkung positiver und negativer Raumladung festzustellen. Positive Ionisation der Luft wirkt lebenshemmend, negative lebensfördernd. Günstige Beeinflussung des Wachstums ist u. a. bei Bohnen, Hafer, Gerste und Reis (nach einer Zusammenstellung von Barthel) nachgewiesen. Bakterienkulturen gedeihen in vitro(!) gut in negativ, schlecht bis zur Vernichtung in positiv geladenem Aerosol, auch wenn dieses (ungeladen) chemisch für sie ungiftig ist. Bei Insekten war nach Barthel auffallend zu beobachten, wie sie in positivem Aerosol sich innerhalb des Versuchsraumes in Ecken ansammelten (geringere Feldstärke und Ionenstrom dort?), um bei längerer Einwirkung zu verenden.

3. Säugetiere und Mensch

Hinsichtlich des Ladungsvorzeichens gilt das oben gesagte. Soweit gelegentlich Ansichten geäußert wurden, daß es nicht so sehr auf das Ladungsvorzeichen ankomme wie z. B. auf Menge und Größe der Ionen und ihren Wechsel in der Anwendung (Lampert vgl. Küster u. Frieber (1943) S. 139), wird allerdings zur weiteren Aufklärung der Wirkungsweisen der Ionen den Gründen dieser Ansicht nachzugehen seien. Auch bei A. Schmid finden sich vereinzelte Ausnahmen der allgemeinen Regel verzeichnet[14]). Lebensfördernde Einflüsse sind im ein-

[10]) Vgl. P. M. Strang, über Zusammenhang luftelektrischer Daten mit Störungen in Baumwollspinnereien in den USA. Eine Barthelsche Anlage wurde während des Krieges in der Schoellerschen Kammgarnspinnerei Eitorf a d Sieg/Rhld. erprobt.

[11]) Ältere Lit. hierzu nach Schmauss-Wiegand gesammelt bei Beyersdorfer, wo u. a. auch Wetterempfindlichkeit von Staub in geschlossenen Räumen vermerkt ist, vgl. hierzu VI, 2.

[12]) Erfolgversprechende Versuche hierzu, vorerst in Hallen auf dem Flugplatz Berlin-Tempelhof konnten gegen Kriegsende nicht zu Ende geführt werden. Ältere Lit. zu dem Fragenkomplex nach Schmauss-Wiegand gesammelt bei A. Wendler.

[13]) Der erste, welcher Luft-Ionentherapie und zwar bereits mit klarer Unterscheidung der Wirkung posit. und negat. Ionen trieb, war der Abbé u. Prof. d. Experim. Physik in Montpellier Bertholon, der (1777) auf eine Preisfrage der Univ. Lyon ein preisgekröntes Werk und später noch mehrere Schriften über den Einfluß von Luftelektrizität auf Mensch und Pflanze schrieb. — Daß Mensch und Tier in positiv geladener Luft einen größeren Sauerstoffverbrauch als in neutraler und in negativ geladener einen kleineren haben, wußte ferner bereits Buzorini (1841), ehe dieses Ergebnis mit dem Wassmuthschen „Wetterfertiger und Anemostatenlüftung" für Küster nach einem Gespräch mit Dessauer und Messung Janitzkys (s. I. 1) zu der Fortentwicklung dieser Apparatur zur Barthel-Küsterschen Wetterfertiger und Hochionisationsanlage Anlaß gab, vgl. Küster und Frieber (1943) S. 60. — Schließlich war in unser. Jahrhdt. der erste Luft-Ionentherapeut der Arzt Steffens (1910), der unabhängig von den älteren Vorgängern eine „Anionentherapie" mittels negativen Pols eines Induktors systematisch angewandt hat. Vgl. Schmid.

[14]) Vgl. Schorer, der auch über Einfluß auf alveolären Kohlensäure-Partialdruck etwas veröffentlicht hat, aber gerade entgegengesetzt wie Edström „meist Herabsetzung" fand. Ferner Joly, zit. Schmid S. 68, welcher bei Untersuchungen im Indischen Ozean und auf Madagaskar (!) fand, daß negative Ionen „Ruhe und gewisse Niedergeschlagenheit", positive „Wohlbefinden" hervorrufen und stimulierten und kräftigten, verbunden mit tonisch-sedativem Effekt.

zelnen hinsichtlich des allgemeinen Stoffwechsels, der Atmung, des Blutkreislaufes und der Blutzusammensetzung zu verzeichnen.

Medizinisch scheint es dem Verfasser, daß man belegte Heilwirkungen, die mit Luftionentherapie erzielt wurden, zunächst nach zwei Krankheitsgruppen ordnen könnte: Infektiöse wie organische Erkrankungen einerseits aller Atmungswege mit ihren Schleimhäuten, andererseits der äußeren Haut, wobei als belegte Beispiele für die erste Gruppe Keuchhusten, Influenza, Asthma bronchiale, Lungentuberkulose, für die zweite Gruppe Hautwunden und Geschwüre genannt seien. Doch ist damit nicht alles erfaßt. Küster u. Frieber fassen eine Aufstellung erfolgreicher Behandlungen von Lampert (Asthma bronchiale, migräneartige Kopfschmerzen, nervöser Erschöpfungszustand, Schnupfen und Erkältungskrankheiten, nervöse Schlaflosigkeit, Wetter- u. Klimaempfindlichkeit, vasomotorische Störungen im Klimakterium) wie folgt zusammen: „... ergibt sich, daß es fast immer gefäßlabile Menschen sind, die entsprechend unter dem Einfluß ungünstiger Verteilung der Luftelektrizität am meisten leiden: Erhöhter Blutdruck, Migräne, Angina pectoris und Rhinitis vasomotorica, klimakterische Gefäßstörungen, nicht aber Neuralgien und Neuritiden". Ihre eigenen Behandlungen, neben den Tierversuchen, kennzeichnen sie: „Keuchhusten, Asthma, Bronchitis, Rhinitis und Konjunktimitis, Lungentuberkulose und Einzelfälle, unter denen eine akute Chlorgasvergiftung und eine chronische Diazomethanschädigung besonders zu erwähnen sind." Als hier noch nicht hervorgehobene Krankheitsgruppe, soweit sie nicht unter der Gruppe „Wetter- und Klimaempfindlichkeit" einzuordnen ist, seien „zahlreiche Fälle von Rheumatismus akuter, subakuter und chronischer Form" genannt, die Tschijewski teils heilte, teils wesentlich besserte.

An Tierversuchen seien noch aufgeführt: Wundheilung bei Mäusen (Tschijewsky), erhöhte Lebensdauer weißer Mäuse nach Infektion mit Bact. enteritidis Gärtner (Baumgarten), Verlängerung der Lebensdauer bei Mäusen und Ratten mit Impf- und Spontantumoren. Hemmung von Tumorwachstum und Unterdrückung der Entstehung von Benzopyrentumoren (Küster und Dittmar), günstiger Einfluß auf Verlauf der experimentellen Tiertuberkulose bei Mäusen und Meerschweinchen (Küster und Meyer). An Tierbehandlungen wird von Küster und Frieber wegen des im allgemeinen tödlichen Verlaufes solcher Erkrankungen bei Menschenaffen die Heilung eines hochgradig lungentuberkulösen Schimpansen durch Tschijewsky hervorgehoben. Aus jüngster Zeit sind die Erfolge zu erwähnen, die Barthel an tuberkulösen Rindern bei einer Behandlung erzielte, die unter Aufsicht von Dehner (Medizin. Veterin. Klinik Gießen) stattfand und über welche noch eine Veröffentlichung beabsichtigt ist.

Wenn z. B. bei einer Influenza, wo die Pfeiffer-Bazillenansammlung innerhalb der Gesamtflora im Nasenschleim durch inhaliertes negatives Aerosol von 34 auf 1% gesenkt und die Krankheitsdauer bedeutend abgekürzt wurde (Rossiisky u. Vilenkin, zit. bei Küster u. Frieber), obwohl die Gegenwart negativer Ionen an sich auf die Bakterien lebensfördernd wirkt (s. IV, 2) — es wurde ohne Desinfektionsmittel, nach Tschijewskyscher Methode (s. I, 2) gearbeitet — so zeigt sich, daß es sich bei der Luftionentherapie um eine allgemeine Erhöhung der Resistenzfähigkeit des Körpers im Unterschied zu einer spezifischen Krankheitsbekämpfung handelt (siehe auch Anm. 24). Als Ladungsträger können neben einfachen Wasser-Mikronen auch gut resorbierbare Lösungen, z. B. physiologische Kochsalzlösung oder bewährte Brunnenwässer (wie derzeit in der Wiesbadener Rheumaklinik) dienen. Besonders hervorgehoben, als im Gegensatz zur Salzinhalation stehend, sei die von Barthel bei dem oben genannten Rinderbestand erstmals verwendete elektrische Zuckerwasserinhalation.

4. Desinfektionsinhalation

Als ein noch unerschlossenes Anwendungsgebiet der Luftionenbehandlung eröffnet sich diejenige giftiger Trägerlösungen, d. h. solcher Mikronen, die bereits ungeladen lebenszerstörend wirken, zur Bekämpfung von Bakterien und Schädlingen. Eine besondere Bedeutung gewinnt dafür das schon (I, 1) erwähnte bakterizide, aber für höhere Organismen reizlose „Sano". Hierbei handelt es sich um eine Vernichtung der Erreger im befallenen Organismus wie natürlich im ganzen Raum und auf den in ihm befindlichen Gegenständen (Raumdesinfektion in Gegenwart von Mensch und Tier). Eine optimale Anwendung des Luftionenverfahrens könnten vielleicht kombinierte Sano- Zuckerwasser-Lösungen bei Infektionskrankheiten bringen, wo es vor allem darauf ankommt, die sogenannte Inkubationszeit in den Desinfektionsabteilungen von Krankenanstalten abzukürzen.

V. Physiologisch-Physikalisches zur Luft-Ionentherapie

1. Zur Resorption der Luftionen

Aus dem Dessauerschen Bericht (Janitzky) und einer Untersuchung von Zimmerschied über Adsorption atmosphärischer Ionen an Aktivkohle ist bekannt, daß (gleiche Umstände wie z. B. Luftströmungsgeschwindigkeit vorausgesetzt), die rascher beweglichen Ionen besser adsorbiert werden. Das sollte für die Einatmung geladenen Aerosols bedeuten, daß eine Sorte von Ionen mittlerer Beweglichkeit, die weder in den oberen Luftwegen zu rasch, noch in den Alveolen zu langsam adsorbiert werden, am ehesten ins tiefste Körperinnere dringen. Nach Krebs u. Wolodkewitsch kann man aber wegen ihres Anwachsens (der Dessauerschen Staubionen) und damit verminderter Beweglichkeit bei längerem Verweilen mit annähernder Konstanz der in den Alveolen zurückbleibenden Ionenmenge innerhalb eines ziemlich großen Beweglichkeitsbereiches des eingeatmeten Gemisches rechnen. Den wieder ausgeatmeten Anteil der Ionen fanden die Autoren von der Atmungstiefe (1 bis 3 Liter) unabhängig, dagegen abnehmend mit zunehmender Atmungsdauer. Ein so ausgesprochenes „Wachsen" wie bei den Staubionen ist bei den Barthelschen Tröpfchenionen nicht zu erwarten. Auch dürften ihre Beweglichkeiten weniger stark differieren, da für die größeren auch größere Ladung zu vermuten ist (II, 11). Wenn über die Atemwege die Hauptmenge der Ionen aufgenommen wird (nach Dessauer durch direkte Zuführung eines beladenen Luftstromes zwangsläufig), muß der durch den Körper zur Erde gehende Strom bei Anhalten der Atmung aufhören. Küster u. Frieber verneinen das. Sie äußern zwei Seiten später, die Ionisation wirke nach dem Barthel-Küsterschen Verfahren „nicht nur auf die Lungen, sondern, je nach Kleidung in gewissem Umfang verschieden, auf den gesamten Körper".

Nach Ansicht des Verf. dürfte die Wirkung der Ionen außerhalb der Atmungswege nicht auf materiellem Eindringen der Mikronen durch Kleidung und Haut hindurch beruhen. Vielmehr wird sich zu dem Strom durch die Lungen ein Oberflächenstrom längs des Patienten zur Erde ausbilden, der ins Körperinnere nur schwache Zweigströme einläßt, da die Gleichstromquerleitfähigkeit der Haut verhältnismäßig gering ist. Das gilt für stationären (zeitlich konstanten) Strömungszustand. Anderes ist bei Stromänderungen zu erwarten. Die von der äußeren Haut aufgefangenen Ladungen bilden, grob gesprochen, mit ihr die äußere Belegung eines Kondensators, an dessen innerer, an der durchbluteten Unterhaut etwa, eine entgegengesetzte Ladung influenziert gebunden ist. Jeder Änderung der äußeren Oberflächenstromstärke entspricht eine Änderung dieser äußeren und inneren Kondensatorladung und bedingt auch im Innern Ladungsverschiebungen, d. h. Stromstöße, und zwar von umso größerer Amplitude, je plötzlicher Änderungen des Luftionenstromes erfolgen (Knicke in der Strom-Zeitkurve)[15].

Während über die Mikronen und ihre Verteilung auf der äußeren Haut nur erst Vermutungen zu äußern sind, liegen beachtenswerte Nachweise ihres Eindringens über die Alveolen vor. Es wurde 5 bzw 2 proz. Salizylsäurelösung, Müller, Wedekind und 5 proz. Kohlepulveraufschlemmung (Müller, l. c.) aus Barthelscher Kugeldüse versprüht. Die Salizylsäure war im Urin von Kaninchen oder Meerschweinchen nur „in Spuren" zu finden, wenn die Düse spannungslos gewesen, dagegen in steigenden Mengen (Konz. von 0,24 gr/Liter an, bereits bei 50 Volt) mit steigender angelegter Spannung. Die Kohle fand sich in den getöteten Kaninchenkörpern nicht im Larynx, der Trachea, den großen Bronchien, dem Lumen der Alveolen. „Dagegen war Kohle teils frei, teils intrazellulär jenseits der Alveolenwand im Lungenparenchym nachzuweisen"[16][17].

2. Physiologische Reaktionen

Wichtig ist, daß bei den wenigen bisher gemessenen objektiven, wenn auch der „individuellen Reaktionsweise" (Wezler) entsprechend immer noch individuellen Einzeleffekten, negative und positive Ionen unterschiedlichen, fast immer konträren Einfluß zeitigen, womit der allgemeine biologische und klinische Befund physiologisch unterbaut ist.

---

[15]) Vgl. ähnliche Überlegungen Dornos zum luftelektrischen Vertikalstrom in bezug auf den ihm ausgesetzten Menschen, wobei jedoch die Stromschwankungen nicht diskutiert wurden. Wenn Tschijewsky aus der mangelnden Aufnahme von Ladungen durch die Epidermis schließt, daß Luftionen das Nervensystem nicht beeinflussen, hat er solche Möglichkeiten influenzierend reizender Wirkung auch nicht beachtet (s. hierzu V, 2).

[16]) Angaben nach Küster und Frieber. Hinsichtlich der Salizylsäureangaben Müllers besteht eine Unstimmigkeit, insofern er Spannungen von nur 4, 5 und 6,3 KV angibt, wo Wedekind 40, 50 und 63 kV benötigte. Der Verf. nimmt Druckfehler oder Irrtum an, da anderseits gerade Müller in der gleichen Dissertation Beobachtungen über Ausbleiben jeden sichtbaren Sprühnebels mitteilt, was bei so niedrigen Spannungen i. A. nicht möglich ist.

[17]) Es sei hier eine von Missenard geäußerte Ansicht oder Beobachtung wiedergegeben, wonach „Mikrobentröpfchen" größeres Eindringungsvermögen in den Organismus besäßen als trockene Bakterien. Leider konnte die Originalstelle mit Müller und Wedekinds Befund und den (II, 11) entwickelten Anschauungen noch nicht verglichen werden.

Eine Ausnahme bildete die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit, die an Gesunden Fervers stark durch positive und sehr stark durch negative Ionisation erniedrigt fand (mit Dessauer-Apparatur). Wie die Dissertation von Sienholz (1935, Köln), welcher durch negative Ionen auch Erniedrigung fand, lehrt, schwanken die Werte bei Kranken unter Umständen während einer Behandlung von Tag zu Tag, d. h. es überlagern sich der Wirkung der Luftionentherapie andere Einflüsse [18]).

Vermindert werden durch negative Ionen, erhöht durch positive folgende Größen (s. Küster und Frieber): Sauerstoffverbrauch (Buzorini, Küster u. Janitzky, Besserer, s. a. Anm. 13), der Blutdruck (insbesondere bei übernormaler Höhe) und die Chronaxie motorischer Nerven, die ein Zeitmaß für die Trägheit einer Reizbeantwortung ist (Edström). Bei dem Blutdruckeffekt stehen sechs Veröffentlichungen mit eindeutigem Ergebnis zwei nur mit statistisch brauchbarem bzw. unklarem Ergebnis und die allgemeine Erfahrungsansicht Lamperts entgegen, daß der Blutdruck von zu vielen Faktoren abhinge, um mit ihm Ionenwirkung beweisen zu können. Hervorzuheben ist, daß Edström bei seinen Versuchspersonen, die von der Erde isoliert waren, im Gegensatz zu den Feststellungen anderer keinen länger als Minuten bis 1 oder höchstens 4 Stunden anhaltenden Effekt auf den Blutdruck erzielte. Ferner zeigte sich der Effekt auf die Chronaxie (1935) auch nur bei $^1/_3$ der untersuchten, isolierten, dagegen (1932) bei allen untersuchten, geerdeten Personen [19]).

Tschijewsky nimmt als Ursache der zu beobachteten Blutdrucksenkung Verringerung des Tones der glatten Gefäßmuskeln an (s. Küster-Frieber (1942) S. 135).

Aus Referaten über weitere physiologische Veröffentlichungen Tschijewskys, sind von ihm gefundene Änderungen im Blut (Leukozytenbild, elektr. Ladung von Erythrozyten und Plasmakolloiden, Gehalt an Katalase und Hämoglobin), leider ohne experimentelle Angaben über die wichtigen elektrischen Verhältnisse, zu entnehmen, auf die sich dann weitausgebaute theoretische Vorstellungen dieses Autors stützen. Seine Angabe, daß durch influenzierte Aufladung der Blutkörperchen (über das Lungendothelmembran der Alveolen) negative Ionen, die „natürliche Aufladung" vergrößerten (posit. umgekehrt) und daß die Membrandurchlässigkeit und Stoffwechselintensität durch sie erhöht würden (durch posit. umgekehrt), wäre bei experimentellem Beweis sehr wichtig, desgleichen seine Vorstellung, daß negative Luftionen „durch Verzögerung der Entladung der Biokolloide des Organismus erhöhte Resistenz gegen Krankheiten und deutlich verzögertes Altern" bewirken [20]).

VI. Physiologisch-Physikalisches zur elektrischen Klimakomponente

Seit Dessauers Beginnen (Einl.) sind Luftionentherapie und Klimatologie nicht recht Freund geworden. Andererseits erscheint jene gerade zur Bekämpfung von Wetterempfindlichkeit indiciert (z. B. auch Föhnwirkung, s. A. Schmid S. 99, IV, 3), sodaß diese hier nicht übergangen werden kann.

1. Mittleres luftelektrisches Feld

Aus einer Reihe von Untersuchungen, vor allem an Pflanzen (s. bei A. Schmid) zit. Grandeau, Höstermann, Vles, ferner Musso, aber auch an einem Wurf junger Mäuse (l. c. zit. Vles, de Coulon, Hugo) geht hervor, daß eine Erhöhung der Spannung zwischen Lebewesen und Erdboden (durch Isolierung des Nährbodens bzw. des Organismus selbst gegen Erde) oder zwischen Lebewesen und atmosphärischer Umgebung (durch Isolierung der umgebenden Atmosphäre gegen den Erdboden) lebensfördernd, eine Erniedrigung der Spannung zwischen Pflanze und umgebender Atmosphäre bei Aufrechterhaltung ihrer gewöhnlichen Erdung (mittels Abschirmung des luftelektr. Feldes) lebenshemmend wirkt. Es handelt sich hier um einen Einfluß der statischen Luftelektrizität, der hinsichtlich des Potentialgefälles jedoch der bei unipolarer Luftionenbehandlung (lebensfördernder Einfluß negativer Raumladung, wobei die Organismen gegenüber der umgebenden Atmosphäre positives Potential haben) im Allgemeinen widerspricht, da der Erdboden und geerdete Organismen im Allgemeinen negatives Potential gegenüber der Atmosphäre haben. Soweit Schlüsse hier erlaubt sind, kann man allgemein folgern, daß bei der Luftionentherapie tatsächlich das Vorzeichen der Ionen und nicht etwa die Richtung des Potentialgefälles zwischen Organismus und Atmosphäre biologisch konträr wirkt. Zur Deutung der Ergebnisse selbst kann auf die Deutung der Versuche Henricis (s. A. Schmid, l. c.) verwiesen werden, die auch höhere Luftleitfähigkeit fördernd fand und das mit verbessertem elektrischem Stromkreislauf zwischen Pflanze-Luft-Erdboden-Wurzel erklärte.

[18]) Deshalb hat auch die unvollständige Wiedergabe der Messungen Mettens in seiner Dissert. (1935, Köln) nur geringen Wert (Küster und Frieber). Als auch klimaempfindlicher Größe sollte der Blutsenkungsgeschwindigkeit nach Luft-Ionenbädern und überhaupt in ihrem täglichen Gang mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. Vgl. die Takata-Flockungszahlreaktion (VIII), sowie die Wettereinwirkungen auf Sedimentation feinsten Quarzpulvers (priv. Mitt. Dr. Groothoffs, Wiesbaden an Dr. Becker, bioklimatolog. Forsch.-Stelle Königstein/Ts) und Alterungseffekt des elektr. Widerstandes von Arsentrisulfidsol nach Findeisen (zit. Berg).

[19]) Der in Anm. [14]) erwähnte zu Schorer gegensätzliche Befund über alveolären CO_2-Druck wurde ebenfalls bei isolierten Personen erzielt. Anderseits erzielten Rosiwsky-Vilenkin ihre Heilerfolge bei Influenza (IV, 3) mit Patienten, die gegen Erde isoliert und außerdem positiv aufgeladen waren, was die Aufnahme der negativen Ionen verbessern sollte.

[20]) Die Referate lassen nicht ganz klar die Grenzen zwischen Experiment und Hypothese T.'s erkennen. Die Schlußfolgerung Vassilievs und Tschijewskys, daß (physikalisch) das Nervensystem nicht, dagegen das Blut beeinflußt würde, läßt dielektrische Verschiebungsströme unter Einfluß von Ionenbeladung der Haut außer acht (Anm. [15]) und widerspricht nicht nur Ts eigenen Angaben sondern wohl auch dem Nerven-Erregbarkeits-Befund Edströms.

Das entspricht auch Mussos Ansicht und wird für Pflanzen durch andere Untersuchungen bestätigt, wonach sehr schwache Gleichströme, teils mit Elektroden zugeführt (Thouvenin, Stäffelt, zit. A. Schmid l.c.), teils durch Spitzenentladung (Lemström, zit. l.c. Stromrichtung nicht angegeben; Höstermann, l.c. luftelektrischer Vertikalstrom aus 200 m Höhe durch Fesselballon zugeleitet zu Drähten in 2,5 m Höhe) transpirationsfördernd, kernteilungsfrequenz- bzw. allgemein wachstumsfördernd wirken. Es sind aber optimale Versuchsbedingungen hinsichtlich Spannungen, Strömen usw. sowie störende Zusatzeinflüsse photochemischer Effekte zur Gewinnung eindeutiger Ergebnisse bei den Pflanzen zu beachten.

Daß (s.o.) in einem Fall auch an Tieren die Spannungserhöhung gegenüber dem Erdboden einen Einfluß hatte, und zwar teerkrebshemmend, bzw. rückbildend, läßt die von Dorno bereits aufgeworfene, auch für die Luftionentherapie wichtige Frage neu stellen, ob für den Tierorganismus etwa ein ständiger Stromkreis Tier-Luft-Erde-Tier mit Ionenaustausch an der Haut-Luft-grenzfläche zur Lebensfunktion gehört, wie er für Pflanzen über ihre Wurzeln anzunehmen ist[21]).

2. Zeitliche Feinstruktur des luftelektrischen Feldes

Es wird allgemein angenommen, daß der natürliche luftelektrische Vertikalstrom und das natürliche Ionenaerosol gerade bei der in Häuser hinein und räumlich „fernwirkenden" Klimakomponente keine unmitelbare Rolle spielen können, weil die natürlichen unipolaren Raumladungen größenordnungsmäßig unter den klinisch wirksamen künstlichen liegen. Die Ansicht, daß die gesuchte Komponente in der zeitlichen Feinstruktur des bodennahen Potentialgefälles zu suchen ist (Gockel, Wiegand, s. Einl.), wobei u.a. elektrische Ausgleichsvorgänge an Grenzflächen gegeneinander bewegter Luftschichten Quellen der Verschiebungsströme wären, wird bis heute nicht allgemein akzeptiert. Anstelle von unmittelbarem Einfluß des elektr. Aerosols weist Flach auf dessen rasche Umwandlungen im Zusammenhang mit Luftmassenaustausch begleitet von Sichtänderungen, kurzperiodischen Schwankungen des Luftdruckes, der relat. Feuchte und der Temperatur, wobei er auch bemerkenswerte Umkehrungen des Raumladungsvorzeichens mit der Feuchte ermittelte, als meteoropathogene Komponente hin. Auch hier würden nach Ansicht des Verf. jedoch die, mit Leitfähigkeitsänderungen infolge Beweglichkeitsänderungen der Träger in Abhängigkeit von der Feuchte immer verknüpften, Neuverteilungen des Potentialgefälles und Raumladungsverschiebungen an Grenzflächen verschiedener Luftleitfähigkeit (Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung Größenordnung 1 bis 10 min, Pluvinage) schließlich die Wiegandsche elektrische Fernwirkungskomponente betreffen[22]). Düll konnte mit der Reaktionszeit auf Schall- und Lichtreize zweier Personen im Laufe eines Halbjahres Zusammenhänge mit folgenden Wetterfaktoren zeigen: Luftdruckunruhe am Ort (Hamburg), Sichtweitenänderung, Gewitter in der Umgebung, Depressionscharakter der mitteleuropäischen Wetterkarte, Sturmhäufigkeit Nord- und Ostsee, solare Eruptionen. Alle diese Faktoren beeinflussen oder begleiten ebenfalls sicher die zeitliche Feinstruktur des luftelektrischen Feldes am Versuchsort. Hinsichtlich der örtlichen Barometerunruhe sei auf die „Mikrophonwirkung" künstlichen Aerosols verwiesen (II, 21). Hinsichtlich der Sichtweite sei an ihre Beeinflussung durch elektrische Wechselfelder erinnert (Schmauss und Wiegand, S. 47f.). Sie ist nach Beyersdorfer, S. 12, sogar in zuckerstauberfüllten Räumen selbst „fern-wetterempfindlich".

Was aber die Beeinflussung der Feldstärkenfeinstruktur durch Sonnentätigkeit betrifft, so wird sie nicht nur von Düll experimentell und z. B. auch statistisch aus Zusammenhang von täglicher Todesfallzahl und magnetischem Störungscharakter erschlossen (B. u. T. Düll), sondern auch aus Messungen Reiters direkt gezeigt. Wenn sie (nach briefl. Mitt. an den Verf.) von Israel neuerdings ganz abgelehnt wird, weil eine leitende „Ausgleichsschicht für alle atmosphärisch-elektrischen Vorgänge" in etwa 60 km Höhe gegen die Ionosphäre (100 km) abschirmend wirke, so erscheint dem Verf. hier die elektrische Schirmwirkung grundsätzlich ebenso zu weitgehend angenommen wie im Fall der Abschirmung des Potentialgefälles durch Häuser, Bäume im Wald usw. Nicht nur Messungen Reiters (l.c.), die Schwächungen des Feldes auf nur etwa 25 bis 65% ergaben, sondern auch die Überlegung, daß alle knickhaften Feldänderungen, wie sie in den u.a. von Schindelhauer sowie von Reiter registrierten Spitzen und aperiodischen Formen vorliegen, nach bekannter Fourier-Zerlegung Frequenzen aller Größenbereiche enthalten, berechtigen, anzunehmen, daß die zeitliche Feinstruktur bodennahen Feldes auch in geschlossenen Räumen, ja selbst in Drahtkäfigen biologisch wirksam sein kann. Es erscheint dem Verf. durchaus abwegig, wenn seitens von Bioklimatologen vielfach etwa so argumentiert wird: Wo das konstante Potentialgefälle infolge Schirmwirkung klein oder Null ist, dort „kann es sich auch nur sehr schwach oder garnicht ändern". Das gilt immer nur für statische oder stationäre Zustände, aber nicht für Ausgleichsvorgänge, welche wie übrigens auch periodische hochfrequente Felder nur mit sehr viel wirksame-

[21]) Erwähnt sei hier noch die „Abschirmung" mittels Isolierung gegen Erde, von Kleintierställen zur Vermeidung von Verdichtungslinien des Potentialgefälles („Erdstrahlen", s. Anm. [1]), welche als lebensstörend für Tiere und Pflanzen erkannt wurden (Lit. bei Schmid und Wüst betr. vor allem Schweizer Arbeiten von Jenny, Oehler, Stauffer). Zu beachten die entgegengesetzt verstärkende Wirkung auf „Erdstrahlen" durch metallischen Stahlboden. Die zweite Art der „Abschirmung" mitt. Umzirkeln der betr. Fläche durch magnetisierten Stahlring dürfte auf einer magnetischen Dämpfung der luftelektr. Potentialunruhe beruhen.

[22]) Vgl. auch Registrierungen kurzzeitiger Feldänderungen mittels Induktionsspannungsmessers nach Meinhold.

ren Mitteln abgeschirmt werden können als Drahtkäfige, Hauswände und Bäume sie bieten. Ähnlich möchte der Verf. für die mit ionosphärischen Störungen durch Sonneneruptionen verbundenen Ausgleichsvorgänge durchaus eine Wirkung bis auf die Erdoberfläche für möglich halten.

VII. Beziehungen zwischen Luft-Ionentherapie und Elektro-Bioklimatologie

1. Reiz- und Heilwirkung aperiodischer Ströme

Zwischen den auf elektrodynamische Ausgleichsvorgänge zurückführbaren elektro-biologischen Fernwirkungen und sonstigen elektrotherapeutischen Verfahren (mit Gleichstrom-„Galvanisation"; Schwellstrom; nieder- und hochfrequentem Wechselstrom, gegebenenfalls absichtlich Zacken usw. enthaltend. „Faradisation", bis 100 kHz $\triangleq 10^3$ m; „Diathermiestrom" bis 1 MHz $\triangleq 10^2$ m und Ultrakurzwellen bis 100 MHz $\triangleq$ 1 m) scheinen nach dem eben Gesagten eher Beziehungen als zur Luft-Ionentherapie zu bestehen. Bedenken wir aber, daß in diesen Ausgleichsvorgängen immer aperiodische Verschiebungsströme enthalten sind, so wird für sie eine engere Beziehung vor allem zu den galvanischen und faradischen Schwellströmen und von diesen, oft als Wasser-Ionentherapie angewandten zu den Aerosolströmen offenbar. In einer Übersicht von R. Schulze wird dies Gebiet als das der „spez. Konzentrationsänderung in der lebenden Zelle", der „Zellreizung" von dem der „unspezifischen Erwärmung" (und bei hohen Frequenzen etwaiger Strukturänderung von Dipolmolekülen) abgegrenzt. Die Grenze (etwa 10^5 Hz) ist durch die biologisch noch wirksame Verschiebungsweglänge von Kolloidionen, die mit steigender Wechselfrequenz abnimmt, gegeben.

Die Einatmung und Zufuhr von Ionen an innere Körpergrenzflächen ist therapeutisch eine Besonderheit, findet aber eine überraschende Parallele in der Entdeckung Reiters, daß Röntgenbestrahlung besonders langsam abklingende künstliche „Wetter"-Potentialschwankungen an Amputiertenstümpfen und „Wetter"-Schmerzen in deren Phantomgliedern hervorruft, sowie ihrer Deutung durch den Autor als Folge inneren röntgenphotoelektrischen Effekts, der Elektronen beweglich macht, die sich an Grenzflächen ansammeln, im Sinne einer Anschauung Liechtis. Im übrigen ist es Reiter auch gelungen, mit Ultrakurzwellen (50 MHz) und mit technischem Wechselstrom (50 Hz) „Wetter"-Beschwerden auszulösen, die immer mit von ihm gemessenen und oszillographierten Nervenpotentialunruhen verbunden sind. Dabei wurde in 3 Fällen auch eine Beseitigung von (angeblich wetterunabhängigen) Dauerbeschwerden erzielt[23]).

Dagegen ist mit Luft-Ionenstrom aus einem Teslatransformator am Amputiertenstumpf keinerlei Reaktion zu verzeichnen gewesen, obwohl „Ladungen bis zu beträchtlichen Werten auf die Hautoberfläche übertragen" wurden. Über das Ladungsvorzeichen ist nichts angegeben. Da die Beschwerden auch durch Röntgenbestrahlung nicht in allen Fällen empfunden wurden, braucht dieses negative Ergebnis nicht unbedingt unserer Vorstellung (V, 1) von inneren Influenzladungswirkungen seitens der äußeren Hautaufladung zu widersprechen. Es spricht aber jedenfalls dafür, daß mit einem materiellen Eindringen der Ladungsträger durch gesunde äußere Haut (anders Wunden und Tumore, IV, 3!) nicht zu rechnen ist.

Nun betonen Lampert, Barthel u. a. andererseits heilende Wirkung der Luftionen auf typische Wetter-

[23]) Es kann auf die sehr vielseitigen und durch Eingehen auf neuere physiologische Lit. Bersin, Kornmüller begründeten theoretischen und experimentellen Ergebnisse Reiters hier nicht eingegangen werden. Hinsichtlich des Wirkungsschemas der Verschiebungsströme faßt Reiter unterscheidend zusammen: 1. Umladungserscheinungen an Diskontinuitätsstellen, insbesondere Phasengrenzen und Membranen, 2. Eingriffe in die Normalverteilung der geladenen, den Stoffwechsel bestimmenden Teilchen im Sinne einer stofflichen Trennung in Abhängigkeit von ihrer Ladung und Masse. Durch gemessene Änderungen der Säurestufe in lebendem Gewebe stellt er im Unterschied zu R. Schulze (s. o.) auch für den Bereich von Röntgenstrahlung (hier in Übereinstimmung mit Liechti) und Ultrakurzwellen ebenso wie für Reizfrequenzen von 45 und 450 Hz Permeabilitätsänderungen der Zellmembranen und Ionenverschiebungen fest. Übrigens sind auch nach Schliephakes Monographie nicht nur Wärme- sondern auch spezif. Wirkungen von Ultrakurzwellen auf Biokolloide zu verzeichnen (l. c., S. 50, 92, 100).

In nichtbelebter Materie spielen derartige Ionenverschiebungen an inneren Grenzflächen in den Werkstoffen der Elektrotechnik für Isolierzwecke oder Füllung von Kondensatoren eine beachtliche Rolle, vgl. z. B. P. Böning. Sh. a. Anm. 25.

krankheiten[24]) So auch A. Schmid, welcher einen besonderen „kombinierten Hochspannungsstrom", der niederfrequente Faradisation mit unipolarer Hochspannungs-Ionentherapie vereinte, aus Entladungsspitzenelektroden anwandte. Mit dieser Anordnung gelang es ihm ferner, ein am geerdeten Stativ isoliert befestigtes Froschherz in Ringerlösung längere Zeit lebend zu erhalten bzw. wiederzubeleben. Hier ist ein Versuch Gockels, S. 113 daneben zu stellen, nach dem ein medizinischer Blutegel im Glas auf die Funken zwischen Elektroden eines Induktioriums in den gleichen konvulsischen Zuckungen reagierte wie auf ein herannahendes Gewitter. Auch im Versuch von A. Schmid möchte man, wie eindeutig bei Gockel, eher von „Reiz- oder Schmerz-Auslösung" als von „Heilung" sprechen, wobei offenbar die unipolare Anordnung von sekundärer Bedeutung ist. Diese Gegenüberstellung der wetterelektrischen „Reizung" und luftionentherapeutischen „Heilung" sei abgeschlossen mit der Feststellung von Dias, daß das zeitliche Verhalten des luftelektrischen Potentialgefälles „maßgebend für Rheuma, Blutdruckhöhe, vegetative Funktionen und insbesondere für die Größe der Chronaxie" sei (zit. nach Reiter), sowie der von ihm beobachteten starken Veränderungen der Kapillaren vor dem Gewitter, die auch von Bettmann „durch Kapillarfotogramme objektiv nachgewiesen" wurden (zit. nach Schmid).

Wie wir früher sahen (IV, 3 u. V, 2) könnte man als „maßgebend" für die eben aufgezählten Symptome und Funktionen auch die Luft-Ionentherapie bezeichnen. Medizinisch wäre diese also „erklärt", insofern man sich auch sonst oft der Feststellung bedient, daß Behandlung mit gewissen „Reizen" in „milder Form" Heilwirkung bzw. Kräftigung des Organismus gegen dieselben „Reize" erzielt, die in höherer Intensität sich sonst als lebensschädlich erweisen. Und die physiologisch-kolloidphysikalische Erforschung der elektrischen Aerosolbehandlung hätte demnach doch mit derjenigen der elektrischen Klimakomponente mehr Berührungspunkte als bisher erkannt wurden.

2. Schrotstromwirkung der Luft-Ionenaufnahme

Es mag hinsichtlich des scheinbaren Gegensatzes elektrostatisch-stationärer Einwirkung hier, elektrodynamisch-aperiodischer Einwirkung dort noch auf Folgendes aufmerksam gemacht werden: Im molekularen Geschehen erweist sich die Applikation selbst des „konstanten" Anteiles des Luft-Ionenstromes (von tatsächlichen Schwellungen und Knicken, die hinzukommen mögen und von Schmid absichtlich benutzt wurden) durchaus nicht als Gleichstromapplikation. Wenn man z. B. mit 10^6 Elmtr. ldg./cm³ Raumladungsdichte des Aerosols rechnet und der Einfachheit halber zunächst nur einfach geladene Mikronen annimmt, so entfallen in einer Linie auf 1 cm nur 10^2 Ionen, die im Abstand von durchschnittlich 10^{-2} cm = 100 μ d. h. etwa 10^5 gewöhnl. Molekülabständen in fest-flüssigem Stoff an einem bestimmten Platz in den Alveolen eintreffen. Nimmt man das elektr. Feld (s. Anm. [7]) zu 100 V/m = 1 V/cm und die Beweglichkeit entsprechend der „Mittelionengröße", bei Einfachladung zu $10^{-2}\frac{\text{cm/sec}}{\text{V/cm}}$ an, so trifft, da die Ionengeschwindigkeit dann gerade 10^{-2} cm/sec ist, nur jede sec ein Ion am gleichen Platz ein! Will man mit 1000-fach geladenen Mikronen rechnen, so hat man nur 10^3 Ion/cm³, d. h. sie treffen im Abstand von durchschnittlich 1 cm ein, dafür haben sie 1000-fache Geschwindigkeit, wenn wir sie als gleich groß wie vorher annehmen (Größenordng. 10 mμ Halbmesser, etwa 10^5 Moleküle), bei gleich groß vorausgesetztem Feld. Ihren gegenseitigen Abstand legen sie in der Zeit 1 cm/10 $\frac{\text{cm}}{\text{esc}} = 10^{-1}$ sec zurück, jede $^1/_{10}$ sec trifft in diesem Fall ein Mikron mit 1000-facher Elektronenladung ein. Haben wir im ersten Fall einen Schwellenstrom von 1 Hz mit verhältnismäßig kleiner Amplitude an dem betrachteten Punkt, so im zweiten einen von 10 Hz mit sehr viel größerer Amplitude, wenn wir molekülmäßig denken.

Nun hat anderseits Reiter den Zustand der „Erregung" eines biologischen Elementes hinsichtlich der ihn begleitenden elektrischen Schwankungserscheinungen treffend verglichen mit dem „Schroteffekt" der Glühelektronenmission oder überhaupt dem thermischen, durch die Molekülschwingungen der Wärme hervorgerufenen elektrischen „Rauschen" eines Körpers. Wenn man ihn als Widerstand an die Eingangsklemmen eines genügend hochgradigen Verstärkers setzt, kann man das Rauschen etwa mit Lautsprecher am Verstärkerausgang hören. Ein elektrisches Rauschen ist Begleiterscheinung jeder Lebenstätigkeit eines Muskels, Nervens oder Gesamtorgans. Bei richtiger „Abstimmung" ergeben sich die verstärkenden Wirkungen, welche als Muskelaktions- und Nervenpotentialunruhen verhältnismäßig leicht meßbar sind, im Elektrokardiogramm des Herzens z. B. einen feinen Gradmesser für „gesunden Rhythmus" ergeben.

Betrachtet man etwa als Zweck einer elektrischen Reiztherapie ein gewisses „Training" der Organe oder ein Gelegenheitgeben, sich zu gesunder Tätigkeit durch künstlich hervorgerufene Erregungszustände hindurch wieder einzuregulieren, so kann wohl auch ein makroskopisch als Gleich-

[24]) Zu diesen zählt z. B. auch die Influenza (vgl. IV, 3) insofern, als luftelektrische Störungen offenbar eine besondere Anfallbereitschaft für sie mit sich bringen. Der Pfeiffer-Bazillus scheint nur unter solchen Vorbedingungen meteoropathogener Art gut zu gedeihen, ohne selbst schon alle Voraussetzungen pathogener Mikroben zu besitzen (n. Mygge, vgl. dort allgemein über Zusammenwirken von klimabedingter Bereitschaft des Organismus und Bakterien).

strom, molekular als Schwellstrom wirkender Luft-Ionenstrom in durchaus „milder Form" derartige heilende Reizwirkungen erzielen, wir wollen dem den Namen „Schrotstromwirkung" geben.

VIII. Die Takata-Serumflockungszahl und Amputiertenstumpfpotentiale als Beispiele luftelektrisch-biokolloider Abhängigkeiten

In den (andernorts in dieser Zs. bereits referierten*) Messungen der Flockungszahl (Flz) der „gesunden" Takata-Blutprotein-Fraktion (s. a. zit. Berg) liegt bereits ein Einzeleffekt vor, der in eben gekennzeichneter Parallele unmittelbar die Wirkung zeitlicher Feinstruktur des Erdfeldes — in diesem Fall ihres solaren Anteiles — wie die von Gleichspannungs- bzw. Luftionenaufladung auf den Organismus überlagert nachweisen läßt. Hierbei gab positive Spannung der Versuchsperson gegen Erde Erhöhung der (im übrigen dem 24-Stunden-Rhythmus der Intensität luftelektrischer Störungen folgenden) Flz um etwa $^{20}/_{200}$ Volt, d.h. je Volt um 0,1 und negative Spannung Erniedrigung um etwa $^{8}/_{250}$-Volt, d.h. je Volt um 0,033 etwa proportional der angelegten Spannung. Im Luft-Ionenbad von etwa 10^4 Ionen/cm³ gaben positive Ionen Erhöhung um 3, negative Erniedrigung um 1. Diese Änderungen setzten unmittelbar mit der Einwirkung der Aufladung der Person ein und gingen nach deren Wegnahme nur allmählich zurück.

Besonders bemerkenswert sind aber die zu Reiters Beobachtungen auffallend ähnlichen Effekte. Dieser fand Nachlassen der Wetterschmerzen (und -potentialunruhe), wenn der Amputiertenstumpf geerdet wurde. Takata und Murasugi finden die Flz zeitlich im wesentlichen konstant (selbst zu Sonnenauf- und -untergang, den Tageszeiten deutlicher Knicke in der gewöhnlich in jenen Sonnenfleckenjahren gemessenen Flz-Zeitkurve) wenn Versuchsperson geerdet war. — Im Augenblick des Erdens gab es eine Erhöhung der Flz um 5, die wieder zurückging, wenn nach Wegnahme der Erdung die Flz erneut bestimmt wurde; nach den ± Aufladungsversuchen wäre eigentlich das Gegenteil zu erwarten, da der nicht gut geerdete Mensch i.d. Regel positiv gegenüber dem Erdboden geladen ist, was aber in dem betr. Raum und am Tage jener Messung nicht zuzutreffen brauchte.

Reiter fand künstlich hervorgerufene „Grundbeschwerden", wenn der Stumpf von Röntgenstrahlen getroffen wurde, die nach Wegnahme der Strahlung nur langsam „abklangen". Takata u. Murasugi finden mit dem Beginn der Bestrahlung (Neutronen, Gamma- bis mittelharte Röntgenstrahlen; keinen Effekt gaben mittelweiche R.-, sowie ultraviolette Str.) eine Erhöhung der Flz, die proportional der Bestrahlungsdauer anwächst und nach Wegnahme der Strahlung allmählich zurückgeht. In vitro-Bestrahlung des Serums zeitigte keinen Effekt, ebensowenig wie die Flz von Serum in vitro keine zeitlichen Veränderungen mehr erlitt. Die von Reiter, Liechti u. a. (s. Reiter) gefundene pH-Senkung (Säuerung des Gewebes) unter Röntgenbestrahlung, die mit der Permeabilitätstheorie der Strahlungs-fotoelektrischen-Wirkung (VII) gedeutet wird, war ebenfalls nur auf lebendes Gewebe beschränkt.

Reiter konnte mit Ultrakurzwellen ebenfalls Wetterpotentialunruhe erzeugen und fand umso deutlichere Effekte, je geringer die Frequenz von Reizströmen war. Takata u. Murasugi finden eine sehr schwache Zunahme der Flz bei Durchflutung mit Ultrakurzwellen (50 MHz), eine stärkere mit Langwellen (100 kHz).

Deutlicher noch als aus den Reiterschen Experimenten selbst drängt sich aus den Takata-Murasugischen der Vergleich auf mit Kondensator (Membran)-Aufladungen und -umladungen mit gewissen Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung, sowie mit Verschiebungsströmen mit ungleicher Wirkung in der einen oder anderen Richtung („Gleichrichtungseffekt" gegenüber Wechselspannung). Mit den Wechselströmen wäre z. B. ein Effekt „garnicht zu erwarten", wenn die Flzänderung je Spannungseinheit vom Vorzeichen der Aufladung unabhängig wäre. Da die erzielte Erhöhung je Spannungseinheit im Betrage größer gefunden wird als die mit entgegengesetztem Vorzeichen der Spannung erzielte Erniedrigung, „muß" offenbar jede Wechselspannung im Gewebe eine Erhöhung der Flz und keine Erniedrigung bringen. Die auf ganz andere Art wirkende Röntgenstrahlung fällt natürlich nicht unter diese Voraussage aus den Versuchen mit Gleichspannung.

Für sie selbst unerwartet, wie es scheint, fanden Takata und Murasugi, wenn Blutspender und Blutnehmer im Faradaykäfig saßen, die tagesrhythmische Flz-Kurve nicht gestört. Deshalb suchen sie sich eine „noch unbekannte" Strahlung von der Sonne her vorzustellen die die Eigenschaft hat, in den Faradaykäfig und überhaupt in ein Haus bis in den Keller in unverminderter Intensität einzudringen, nur nicht 200 m tief ins Bergwerk, da sie nur hier, auch bei sorgfältiger Isolation der Versuchsperson gegen Erde (s. o.), die Flz-Kurve nicht wiederfinden. Dagegen finden sie (in einer Einzelmessung) auf dem Gipfel des Fuji-yama eine besonders hohe Flz. Auch bei ihnen ist die bereits (VI, 2) diskutierte Verwechslung der statischen bzw. stationären (Gleichgewichts-) Verteilung des gesamten Potentialabfalls, welche namentlich auch von der Verteilung der Leitfähigkeiten in allen Raumbereichen abhängt, mit dem Feldbild „des ersten Augenblicks" oder dem der reinen Verschiebungsströme anzutreffen. Für dieses sind z. B. nicht die Leitfähigkeitsunterschiede der Luftschichten verschiedener Höhe über dem Meeresspiegel (tiefere Schichten in der Regel dunstreicher und von geringerer Leitfähigkeit, dort größere stationäre Feldstärke), sondern die geometrische Gestalt der Erdoberfläche (an Berggipfeln Verdichtung der Feldlinien, dort steilerer Potentialgradient, größere Verschiebungsdichte) maßgebend. Nimmt man an, daß der solar bedingte Anteil an der zeitlichen Feinstruktur der Verschiebungsdichte in den Sonnenfleckenjahren der Takata-Murasugischen Messungen einen überragenden Einfluß auf die Flz hatte, so mußte sie längs eines Meridians nur noch von der geometrischen Erdoberflächengestalt abhängen; und in der Tat z. B. auf dem Gipfel des Fuji-yama größer als am Fuß des Berges sein, da auf dem Gipfel die Verschiebungsdichte größere Augen-

*) s. Diskussionsbemerkung zum Vortrag von H. Bennhold.

blickswerte und größere zeitliche Änderungen besitzen muß als im Tal.[25])

Literaturverzeichnis

P. Arendt u. H. Kallmann, Z. Physik **35**, 421 (1926). — P. Beyersdorfer, Staubexplosionen (Dresden u. Leipzig 1925). — C. Benedicks u. Sederholm, Ark. Nat. Astron. Fysik. (A) **30**, 6 (1941), (B) **30**, 5 (1943). — H. Berg, Wetter u. Krankheiten (Bonn 1948). — Th. Bersin, Naturwiss. **33**, 108 (1946), betr. neuere Anschauungen über Adsorptionsvorgänge beim Stoffaustausch u. Transport im Organismus. — P. Böning, Kolloid-Z. **92**, 136 (1940). — F. Dessauer, 10 Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizinischen Grenzgebiet (Leipzig 1931). — Dias, Zbl. ges. inn. Med. **77**, 67. — C. Dorno, Das Wetter **44**, 265 (1927); Strahlentherapie **42**, 87 (1931). — B. u. T. Düll, Bioklimat. Beibl. Meteorol. Z. **2**, 24 (1935). — B. Düll, Wetter und Gesundheit (Dresden u. Leipzig 1941). — G. Edström, Z. ges. physik. Therapie **42**, 124 (1932); Acta med. scand. Suppl. **61** (1935). — J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **112**, 141 (1949). — C. Fervers, Dtsch. med. Wschr. **1934**, 1876. — E. Findeisen, Bioklimat. Beibl. Meteorol. Z. **10**, 23 (1943). — E. Flach Bioklimat. Beibl. Meteorol. Z. **2**, 12 (1935). — Gerlach, Therapeut. Mh. **1902**. — A. Gockel, Das Wetter **42**, 82, 113 (1925); **44**, 69 (1927). — B. Gutenberg, Lehrbuch der Geophysik (Berlin 1929). — Haschek u. Herzfeld, Naturwiss. **9**, 1029 (1921). — H. Israel, Gerl. Beitr. Geophysik **57**, 261 (1941). — A. E. Kornmüller, Naturwiss. **33**, 274 (1946), betr. — E. Kranz, Grenzgeb. Med. **2**, 194 (1949). — A. Krebs u. N. Wolodkewitsch, Bioklimat. Beibl. Meteorol. Z. **2** (1935). — E. Küster u. A. Janitzky, F. Dessauer, Z. ges. physik. Therapie **43**, 12 (1932). — E. Küster u. Günzler, Zbl. Bakteriolog., Parasitkde., Infekt. krankh. I. **78** (1916). — E. Küster u. W. Frieber, Bioklimat. Beibl. z. Meteorol. Z. **8**, 95 (1941); **9**, 11 ff., 129 ff. (1942); **10**, 54 ff., 133 ff. (1943). — H. Lampert, Physikalische Therapie (Dresden 1938). — Liechti, Röntgenphysik (Wien 1939). — F. Linke, Der Balneologe **1** (1934). — K. H. Meinhold, Naturwiss. **34**, 249 (1947). — Missenard, Mensch und klimatische Umwelt (Stuttgart 1938). — P. Müller, Medizin. Dissert. (Köln 1937). — I. O. Musso, Bioklimat. Beibl. **1**, 21 (1934). — J. Nygge, Acta med. scand. Suppl. **32** (1930). — J. J. Nolan u. J. G. O'Keeffe, Proc. Roy. Irish. Acad. **61**, 26 (1933). — J. J. Nolan, Research. **1**, 647 (1948). — P. Pluvinage u. R. Lecolazet, Annales Geophys. **4**, 96 (1948). — B. Rajewsky, Strahlentherapie **48** (1933). — R. Reiter u. J. Kampik, Neue Ergebnisse der Klimatologie und Biophysik (Nürnberg 1948). — Schindelhauer, Wiss. Abh. Reichsamt Wetterdienst **3** (1937). — E. Schliephake, Kurzwellentherapie (Jena 1935). — A. Schmauß und A. Wiegand, Die Atmosphäre als Kolloid (Braunschweig 1929). — A. Schmid, Biologische Wirkungen der Luftelektrizität mit Berücksichtigung der künstlichen Ionnierung (Bern-Leipzig 1936). — G. Schorer, Schweiz. med. Wschr. **1928, 1931**. — R. Schulze, Naturwiss. **34**, 238 (1947). — P. M. Strang, Ragor **1941**, 597 u. 611, ref. Melliands Textilber. **1946**, Novembr. — M. Takata u. T. Murasugi, Bioklimat. Beibl. 8, 17 (1941). — A. L. Tschi-

[25]) Die dielektrische Verschiebungsstromdichte ist nach Maxwell definiert als zeitliche Änderung $d\mathfrak{D}/dt$ (Ableitung, Differentialquotient nach der Zeit) der Verschiebungsdichte $\mathfrak{D} = \varepsilon \varepsilon_v \mathfrak{E}$ des elektrischen Feldes, wobei $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, ε relative vom stofflichen Medium abhängige Dielektrizitätskonstante und ε_v Influenzkonstante des Vakuums ($(\varepsilon_v = 8{,}85 \cdot 10^{-14}$ Farad/cm). $\mathfrak{D}$ bzw. $d\mathfrak{D}/dt$ verteilt sich in Medien mit $\varepsilon > 1$ (für Luft ist ε immer annähernd mit 1 zu rechnen, für Wasser mit 80, andere Stoffe in der Regel dazwischen liegend) und gemischter in sich homogener Bereiche nach Maßgabe der ε-Werte. Dabei sind die Normalkomponenten an Grenzflächen stetig, $(\mathfrak{D}_{n_1} = \mathfrak{D}_{n_2})$, während die Tangentialkomponenten im Verhältnis ε_1 zu ε_2 stehen, weil die Tangentialkomponenten von $\mathfrak{E}$ stetig sein müssen

$$\left(\mathfrak{E}_{t_1} = \mathfrak{E}_{t_2}, \quad \frac{\mathfrak{D}_{t_1}}{\varepsilon_1} = \varepsilon_v \mathfrak{E}_{t_1} = \varepsilon_v \mathfrak{E}_{t_2} = \frac{\mathfrak{D}_{t_2}}{\varepsilon_2} \right).$$

Als physiologisch wirksam können wir Stromdichten von 10^{-10} bis 10^{-14} Amp/cm² ansehen (die in Betracht kommenden parallel geschalteten Strombahnen im Körper mit einem resultierenden Querschnitt von 10^2 bis 10^4 cm² geschätzt und die nachgewiesenermaßen wirksamen Ströme der Luft-Ionentherapie nach Edström, Küster, Lampert zugrundegelegt, s. II, 11). An allen Grenzflächen unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonst., also auch an der Körpergrenzfläche gegen die Atmosphäre und innerhalb an den Grenzflächen der schlecht leitenden Zellwände gegen das elektrolytisch gut leitende Zellinnere bzw. gegen sonstige wäßrige Körperflüssigkeit (Blut usw.) gilt nur das verallgemeinerte „Kontinuitätsgesetz" elektrischer Strömung, daß die Normalkomponente der gesamten (d. h. dielektr. Verschiebungs- + Ladungs-)Stromdichte stetig sein muß. Im schlecht leitenden Zellwandmaterial wie in der Luft spielt der Ladungsstromanteil gegenüber dem Verschiebungsstromanteil eine vernachlässigbare Rolle.

Die wäßrigen Körpersäfte und Zellinhalte mit ihren verschieden großen und unterschiedlich geladenen Ionen atomarer und kolloider Größenordnung geben jedoch Anlaß zu Ladungsströmen im sich ändernden elektr. Potentialgefälle analog einem Kondensator mit nicht vernachlässigbarer Leitfähigkeit. Entsprechend den geringen Dicken der Zellmembranen einerseits und den großen Beweglichkeitsunterschieden (im gleichen elektrischen Feld) der Eiweißriesenionen und anorganischen Salzionen anderseits kann man auch bei verhältnismäßig kurzzeitigen Stromstößen solcher Art mit Effekten gem. VII, 1 und Anm. 23 rechnen. Nach dem Kontinuitätsgesetz erfordern die oben geschätzten physiologisch wirksamen Stromdichten mindesten gleich große Verschiebungsstromdichten $\varepsilon\varepsilon_v d\mathfrak{E}/dt$ in der Atmosphäre mit $\varepsilon\varepsilon \approx 8{,}9 \cdot 10^{14}$ Fd/cm. Das ergibt größenordnungsmäßig mindestens Änderungsgeschwindigkeiten der Feldstärke von (10^{-12} Amp/cm²/(10^{-13} Fd/cm) = 10 Coulb/(Fd.cm.sec) = 10^3 Volt/(meter. sec), die physiologisch wirksam sein sollten. Die Dauer solcher Verschiebungsstromstöße, die noch ausreicht, ist bisher kaum bekannt. Angesichts eines mittleren Wertes von 10^2 V/m, maximal. Gewitterwertes von 10^4 V/m Potentialgefälle im Freien und 25 bis 65% dieser Werte in Räumen (n. Reiter) dürften Stöße von mehr als 0,1 sec Dauer bei 10^3 V/(m. sec) Intensität, d. h. einer Änderung von 10^2 V/m schon selten sein.

jewsky, Acta med. scand. **99**, 117 (1939), **104**, 561 (1940), Referate in Bioklimat. Beibl. **2**, 142, 188 (1935). — Wedekind, Beitr. z. Klinik Tuberkulose **89**, 297 (1937). — A. Wendler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung (Hamburg 1927). — Wezler in Otto-Felix-Linke, Organismen und Umwelt (Dresden u. Leipzig 1939). — A. Wiegand, Das Wetter **44**, 157 (1927). — J. Wüst, Grenzgeb. Med. **2**, 185 (1945). — W. Zimmerschied, Kolloid-Z. **72**, 135 (1935).

Nachtrag

(Mitgeteilt durch J. L. v. Eichborn). Herr Dr. Ing. A. Bartel teilt mir nachträglich auf meinen Bericht über unipolar geladene Aerosole noch Folgendes mit:

„Im Bereiche des von A. Bartel vermessenen sogen. „außerhydrodynamischen Gleitreibungseffektes", bei Schmierung mit wenig Moleküle dicken Schmierstoffschichten, stellte sich überraschenderweise und als Störung empfunden der Einfluß atmosphärischer Einwirkungen auf die Reibung ein. Nach gewissenhafter Untersuchung aller möglichen Einwirkungen wie Luftfeuchtigkeitsänderung, Druckänderung, Temperaturänderung kam Bartel zur Überzeugung, daß es sich um den Einfluß des sogen. Wetterfrontendurchganges über der Meßstelle handelt. Da umfangreiche experimentelle Einrichtungen zur Klärung dieser Erscheinungen erforderlich waren, wurden während des Krieges im Kais.-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie Berlin-Dahlem erst Teilbeobachtungen gemacht, die in der Nachkriegszeit des weiteren verfolgt werden konnten im Instit. f. Grundlagen- u. Ursachenforschung, Schärding am Inn, Oberösterreich. Es kann noch kein abschließender Bericht gegeben werden. Sicher fest steht aber die Tatsache der Störung durch Einflüsse, die bei bisherigen fremden Messungen nicht beobachtet werden konnte, weil diese Einflüsse im zu stark hydrodynamisch betonten Gebiet des Gleitreibungsvorganges — wegen zu großer Schmierschichtdicke — nicht wirksam sind."

Aus weiteren Bemerkungen von Hn. Bartel in privater Mitteilung dürfte zu schließen sein, daß es sich auch hier um die zeitliche Feinstruktur des luftelektrischen Feldes als wirksamer „Wetterfaktor" handelt, da die „Wetterfronten" i. A. Herde luftelektrischer Feldunruhe sind. Bartel spricht selbst ohne nähere Begründung von „Ionisationseffekt" als Einflußwirkung atmosphärischer Geschehnisse. Herr Bartel hatte noch die Freundlichkeit, mich auf Arbeiten von Ehrenhaft (Wien) und kürzlich stattgefundene Diskussionen zwischen Ehrenhaft und Thirring anläßlich Wiener physikalischer und physikalisch-chemischer Kolloquien über die Wirkung unipolar geladener Aerosole aufmerksam zu machen, sowie darauf, daß auch in einer Klimakammer des Krankenhauses Wien-Lainz (Prof. Dr. Krammer) über die von mir mitgeteilten Erscheinungen gearbeitet würde. Nach welchem Verfahren der Luftionenerzeugung an den genannten Stätten gearbeitet wird, ist mir bislang nicht bekannt.

Ergänzend sei hier bemerkt, daß in Deutschland meines Wissens z. Zt. nur in Wiesbaden, Rheumaklinik eine Luftionenbäderanlage nach Verfahren Barthel-Küster stationiert ist.

Über die Messung der Absorptionsspektren von Bredig'schen Metallsolen und deren Bedeutung für die Theorie des festen Körpers

Von R. Havemann (Berlin)

(Manuskript ist nicht eingegangen)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 114 und 115 (1949)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht P.S. = Patente-Sammelber. W. K. = Wissenschaftliche Kurzberichte. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**114** oder **115**) an, die zweite die Seitenzahl.

Aiken, Wm., Anwendung von Plioliten. R. **114**, 206
Alexander, P., D. Carter und C. Earland, Die Anwendung polymerer organischer Siliziumverbindungen bei Wolle. R. **114**, 204
Alfrey, T. jr. und M. Berdick, Isolierung und Reinigung von Polyvinylazetat. R. **114**, 132
Allen, C. F., s. G. B. Walker
Anderson, R. B., W. K. Hall, A. Krieg und B. Seligmann, Studien über die Fischer-Tropsch-Synthese V. R. **114**, 128
Anfinsen, Ch. B., s. A. Beloff
Anson, M. L. und J. T. Edsall, Advances in Protein chemistry (Fortschritte in der Eiweiß-Chemie). B. **114**, 62
Antweiler, H. J., Quantitative Mikroelektrophorese. O. **115**, 130
Arens, H., u. a. s. J. Eggert
A. S. T. M. Standards on Textile Materials 1948. Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung. B. **114**, 125
Atherton, Tagungsbericht: Harrogate-England vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Auerbach, R., Über die Oberflächenenergie. O. **114**, 145

Barham, H. N. und T. R. Thomson, Die Chlorierung von Stärke in wasserfreiem Chlor bei 70°. Die Mono-Di- und Trichloride der Stärke. R. **114**, 207
Barth, H., Tagung: Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949. T. **114**, 187
Baud, Ch.-A., Über eine den Kern umgebende Lipoidschicht bei Histiozyten und ihre submikroskopische Struktur. R. **114**, 139

— Mikroskopische und submikroskopische Struktur der Membran von Pflasterepithelzellen. R. **114,** 1139
— Doppelbrechung und Dichroismus von Axonen und Nervenendigungen nach Silberimprägnation. R. **114,** 139
— Der Dichroismus neurofibrillärer Metallimprägnationen und seine Bedeutung. R. **114,** 139
— Die submikroskopische Struktur von Achsenzylindern untersucht mittels dichroitischer Silberimprägnation. R. **114,** 139
— Die Technik zur Untersuchung submikroskopischer Strukturen I—IV. R. **114,** 141
Baukloh, W., Treibwirkungen durch Spaltungskohlenstoff aus Kohlenoxydzerfall. R. **114,** 191
Bayerle, H. und R. Marx, Über Cumarinderivate als Antithrombotika. R. **114,** 139
— s. Marx
Becker, W., s. V. Garten
— s. W. Graulich
— s. H. Logemann
Beek, O., A. W. Ritchie und A. Wheeler, Die Adsorption von Wasserstoff an Nickelkatalysatoren I. R. **114,** 128
Behre, J., Über Methoden zur Bestimmung der Aktivität von Kautschuk-Füllstoffen. R. **114,** 204
Beloff, A. und Ch. B. Anfinsen, Die Produkte der Proteolyse einiger gereinigter Proteine. R. **114,** 136
Bennet, E. L. und C. Niemann, Die Verwendung von Ionen-Austauschharzen zur Isolierung von Blutgruppen A-Substanz aus Schweinemagenmuzin. R. **114,** 196
Bennhold, H., Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen. O. **115,** 123
Berdick, M., s. T. jr. Alfrey
Berger, H., Über die Verwendung von Trikresylphosphat in Kunststoff-Fertigerzeugnissen. Ein Beitrag zur Frage über die „Giftigkeit von Igelit". R. **114,** 72
Bergstermann, H., Untersuchungen über die Grenzflächenaktivität von Phenolderivaten und einigen zyklischen Stickstoffbasen an der Grenzfläche zwischen Wasser und lipoiden Lösungsmitteln. R. **114,** 138
Bernstorff, H., Die wichtigsten technischen Verfahren zur Herstellung von Eisenpulvern u. deren Einfluß auf die Pulvereigenschaften. R. **114,** 197
— und H. Silbereisen, Die Pulvermetallurgie des Eisens unter besonderer Berücksichtigung des Sinterstahls und ihre Anwendung. R. **114,** 197
Black, M., s. R. Chambers
Blom-Sallin, B. S., s. I. Jullander
Blonstein, M., s. A. C. Kilbrik
Bloomfield, G. F., Die Umsetzung von Schwefel und Schwefelverbindungen. Teil VI. Faktoren, welche die Entstehung zyklischer Sulfide bei der Umsetzung von Schwefel mit Polyisoprenen beeinflussen. R. **114,** 143
Bogen, H. J., Bedeutung der spezifischen Permeabilitätsreihen für Fragen der Plasma- und Entwicklungsphysiologie. R. **114,** 137
— Untersuchung über Hitzetod und Hitzeresistenz pflanzlicher Protoplaste. R. **114,** 196
— Vergleichende Untersuchungen über Ionenreihen an pflanzlichen Protoplasten. R. **114,** 196
Borries, B. v., Ein magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System für das Elektronenmikroskop. O. **114,** 165
Bowen, W. I., Bemerkungen zur Herstellung und zum Eisengehalt des Myoglobins. R. **114,** 137
Brady, A. P. und H. Huff, Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der kritischen Konzentration zweier typischen kolloiden Elektrolite. R. **114,** 129
Brandenberger, E., Grundlagen der Werkstoffchemie. Ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe. B. **114,** 124
Brandenberger, H., Neue Theorie der Elastizität und Festigkeit. B. **114,** 188
Braß, K., Neueres von Fasern II. S B. **114,** 174
Brazier, S. A., Synthetischer Kautschuk. Überblick über Fabrikationserfahrungen. R. **114,** 207
Breare, Tagungsbericht: Harrogate-England vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Brenschede, W., Sphärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer. O. **114,** 35
Breusch, F. D., Lehrbuch der gesamten Chemie. B. **114,** 123
Brigando, O. u. a., s. C. Stora
Brill, R. C. und Cl. Peters, Röntgenographische Fourieranalyse von Magnesiumoxyd. R. **114,** 135
Brunerie, G., Les débouchés des matieres plastiques dans L'industrie chimique. (Anwendung plastischer Massen in der chemischen Industrie). B. **114,** 61
Brunner, M., Übergang vom empirischen zum absoluten Viskositäts-Maß-System. R. **114,** 195
Buchholz, E., Gedächtnisrede für A. Lottermoser. O. **115,** 9
de Buigne, J., Kaseinderivate, Azetylcasein, Palmitinkasein. R. **114,** 67
Burgess, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Buzagh, A., Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Bentonit-Membranen. O. **115,** 155

Callow, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 123
Cann, J. R., Elektrophoretische Analyse von Ovalbumin. R. **114,** 134
Carrol, B. H., s. J. Spence
Carter, D. u. a., s. P. Alexander
Castro, F., Tecnologica industrial del moldeo de los plasticos (Industrielle Technologie der Kunststoffbearbeitung). B. **114,** 188
Chamberlain, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Chambers, R., Mit der Erhaltung protoplasmatischer Strukturen verträgliche Elektrolytlösungen. R. **114,** 140
— und M. Black, Elektrolyte und Kernstruktur der Zellen der Zwiebelknollenepidermis. R. **114,** 140
Chatterjee, B. u. a., s. J. N. Mukkerjee
Chinard, F. P., Einwirkung quarternärer Ammoniumverbindungen auf Proteine; eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung von Harneiweiß mit Alkylmethylbenzylammoniumverbindungen. R. **114,** 138
— Verwendung der Hypobromidreaktion zur Bestimmung von Ammoniak- und Harnstoff-N in Urinen mit hohem Eiweißgehalt; die Reaktion des alkalischen Hypobromids mit Proteinen. R. **114,** 138
Clauss, J., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114,** 187
Clusius, K., Physikalische Chemie. B. **114,** 123
Cooper, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Crabtree, E. H. u. a., s. J. F. Myers
Cuer, P., Das Bremsvermögen photographischer Emulsionen. R. **114,** 202

Dannenberg, H., G. Schramm und H. Flammersfeld, Die Ultraviolettabsorption verschiedener Stämme des Tabakmosaik-Virus. R. **114**, 67
Dervichian, D. G., Das Phasengleichgewicht in kolloiden Lösungen. O. **115**, 76
Deutsch, H. F. und J. C. Nickol, Biophysische Studien über Blutplasmaproteine. Fraktionierungsversuche von Normal- und Immunpferdeserum. R. **114**, 137
Diemair, W. und L. Hüter, Ergänzende analytische Bewertung von Backpulvern. R. **114**, 144
Dietrich, W., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 187
Dietzel, A: Glasstruktur und Glaseigenschaften. R. **114**, 200, I. II
— Die Bildung von Kupfer(I)sulfid in Kupfergläsern. R. **114**, 201
Dinger, K., s. H. Jebsen-Marwedel
Drawert, H., Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle. V. R. **114**, 196
Duensing, M. E. u. a., s. H. M. Fletscher
Duval, J. Ch., Die Normung der Kautschuk-Kontrolle. R. **114**, 206

Earland, C. u. a., s. P. Alexander
Earle, M. D. und J. A. Minkin Eine neue Methode zur Herstellung von Schnitten synthetischer Fasern mittels Ultramikrotom für Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop. R. **114**, 134
Ebert, H., s. A. Küntzel
Edsall, J. T., s. M. L. Anson
Egerton, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949 T. **114**, 122
Eggert, J., W. Meidinger und H. Arens, Mechanismus der photographischen Sensibilisation. R. **114**, 202
Ehrensberger, R., Osmotische Werte und Permeabilität der Zellen polyploider Reihen bei Blütenpflanzen. R. **114**, 196
Eichborn, J. L. v., Physikalische und physiologisch-biologische Effekte und Anwendungsmöglichkeiten unipolar geladener wäßriger Aerosole. O. **115**, 169
Eigen, E., s. W. A. Winstein
Eisenhut O., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 186
Ellerbroek, N. u. a., s. W. Scheele
Elöd, E., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 186, 188
— und H. Zahn, Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion: Über die Einwirkung von Phenolen auf Wolle, Roßhaare, Naturseide und Polyamidfasern. R. **114**, 192
— und H. G. Fröhlich, Über das Verhalten von Polyamiden beim Färben. R. **114**, 204
Ely, J. O. und M. H. Ross, Nucleinsäuregehalt in Ratteneingeweiden nach Röntgenbestrahlung. R. **114**, 141
Erbacher, O., W. Herr und M. Wiedemann, Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen. R. **114**, 126
Erbring, H., Wolfgang Ostwald. O. **115**, 3

Feitknecht, W. und H. Studer, Elektromikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde. O. **115**, 13
Fischer, H., Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen und Form elektrolytisch gewachsener Metallkristalle I. R. **114**, 141
Fishman, I. B. u. a., s. A. E. Wilhelmi
Fletscher, H. M., A. M. Hansen und M. E. Duensing, Eine Methode zur Auswertung der elastischen Eigenschaften gewirkter Waren. R. **114**, 194
Flory, P. J. und F. S. Leutner Über das Vorkommen von „Kopf-an-Kopf" Anordnungen in den Struktureinheiten des Polyvinylalkohols. R. **114**, 132
Francid, D. H. und H. R. Sontag, Faktoren, die die kontinuierliche Polymerisation von GR-S beeinflussen. R. **114**, 207
Fricke, Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Oberfläche schwerlöslicher Stoffe durch kombinierte physikalische und chemische Adsorption. R. **114**, 64
Fricke, R., Zur Oberflächenenergie fester Metalle. R. **114**, 190
— und G. Weitbrecht, Über den Einfluß kleiner Mengen Kieselsäure auf die Primärteilchengröße und Störstruktur von Al_2O_3. R. **114**, 67
— s. G. Weitbrecht
Friedrich, I. u. a., s. W. Scheele
Friend, J. A., s. J. H. Schulman
Fritz, W., Bemerkungen zum Auslaufbecher DIN 53211. R. **114**, 133
Fritz, W., s. H. Willenberg
Fröhlich, H. G., s. E. Elöd
Fuhrmann, A. und R. L. Randall, Das heutige und das Vorkriegs-Regenerat. R. **114**, 206

Gabor, D., The Electron Microscope (Das Elektronen-Mikroskop). B. **114**, 189
Gadamer, J., s. E. Schmidt
Garten, V. und W. Becker, Größe und Gestalt des Buna-Moleküls. R. **114**, 207
Gehenio, P. M., s. B. J. Luyet
Gessner, H., Einige Ergebnisse von Staubuntersuchungen im Rahmen der Silikoseforschung. O. **115**, 143
Goepp, R. M. jr., s. W. M. Pigman
Gordijenko, A. und H.-J. Schenk, Der Nachweis komplizierter organischer Verbindungen auf Grund ihrer Fällbarkeit. R. **114**, 65
Götte, A., Selektive Flotation der Blei-Zink-Kupfererze von Tsumeb durch kombinierte Cyan-Bichromat-Trennung. R. **114**, 199
Gottwald, F., Optische Verfahren zur Prüfung der Oberflächengüte. R. **114**, 190
Goubeau, Ramanspektren v. Olefinen. B. **114**, 189
Gralen, N., s. J. V. Kubal
Graulich, W. und W. Becker, Die Beeinflussung der Emulsionspolymerisation des Butadiens durch Regelung. R. **114**, 207
Griffin, A. C., W. N. Nye u. a., Gewebsproteine und Karzinogenese; 1. Die Wirkung karzinogener Azofarbstoffe auf Leberproteine. R. **114**, 140
Gruner, E., Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung der ausländischen Literatur der Jahre 1940—1947. S. **114**, 49

Haas, G., Über den Aufbau und die Struktur aufgedampfter Siliciumschichten und ihr Verhalten bei hohen Temperaturen. R. **114**, 126
Haase, G., s. M. Seddig
Hahn, F. und G. A. Kausche Über die Bedeutung des Arginins für die chemische Struktur des Tabakmosaikvirusproteins. R. **114**, 140
Hall, W. K. u. a., s. R. B. Anderson
Hansen, A. M. u. a., s. H. M. Fletscher
Harkins, W. D. und H. Oppenheimer, Der Lösungsvorgang von polar-nicht-polaren Substanzen in Lösungen von Elektrolyten mit langen Ketten. R. **114**, 130
Hartmann, A., Über die Anwendung von Kaurit 140 in der Textilveredlung. R. **114**, 203
Hartmann, Fr. und H. Theismann, Wirkung von Ultraschall auf Serumprotein. R. **114**, 196
Hassid, W. Z., s. A. L. Potter

Hattiangdi, S. S., Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Gelierungszeit. R. **114**, 194
Hauk, V., Röntgenographische Spannungsmessungen an Zugstäben aus Reinaluminium und aus einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung bei plastischer Verformung. R. **114**, 198
Hawkins, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Heller, W. und H. Oppenheimer, Vergleichende Studien über optische und elastische Eigenschaften von Elastomeren und Plastomeren. R. **114**, 194
Hermans, P. H. und A. Weidinger, Der kristalline Anteil in nativen und regenerierten Zellulosefasern aus Röntgenstreuungsuntersuchungen. O. **115**, 103
Hermann, C. u. a., s. R. Brill
Herr, W. u. a., s. O. Erbacher
Hollister, J. W. u. a., s. R. E. Morris
Holzapfel, L., W. Engel und P. Fahrnlaender, Untersuchungen über die Entstehung organischer Kieselsäureverbindungen. Organische Kieselsäureverbindungen, XV. Mitt. O. **115**, 137
Honigmann, B. Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsform von Hexamethylentetraminkristallen. R. **114**, 191
Huber, K., Porenvolumen von elektrolytisch hergestellten Schutzschichten auf Aluminium. R. **114**, 64
Huff, H., s. A. P. Brady
Van de Hulst, H. C., Lichtstreuung durch kolloide Lösungen. Interpolation der oszilatorischen Funktionen. R. **114**, 130
Hultzsch, K., Neuere Anschauungen über die Bildung von Phenolharzen. R. **114**, 71
— Zur Theorie der Härtbarkeit von Polykondensationharzen. R. **114**, 72
— Über Ursachen und Ablauf sowie Begriffe der Phenolharz-Härtung. R. **114**, 144
Hummel, O. H., s. H. Timmerbeil
Hüter, L., s. W. Diemair
Hutchinson, E., Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. I., II., III. R. **114**, 63, 127
— Gemischte monomolekulare Schichten; I. Adsorptionsschichten an Luft-Wasser-Oberflächen. R. **114**, 64
— Gemischte Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. R. **114**, 127
Hüttig, G. F. und K. Torkar, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur von Sinterkörpern. O. **115**, 24

Imre, L. und F. Sarusi, Die Asymmetrie bei Elektroden; 2. Art. R. **114**, 65

Jacob C. W. u. a., s. L. Shedlovsky
Jacobi, O., Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz. O. **114**, 88
Jager, B. V., E. L. Smith u. a., Immunologische und elektrophoretische Studien über menschliche -Globuline. R. **114**, 137
Jäger, R., Raphael Eduard Liesegang. O. **115**, 6
James, T. H., Die Reaktionslage bei direkter photographischer Entwicklung. II. Entwicklungskinetik unter Einfluß v. Goldkeimen. R. **114**, 202
Jebsen-Marwedel, und K. Dinger, Vergleichende Wirkung verschiedenartiger Vergütung auf die Auslaugbarkeit frischer Glasoberflächen. R. **114**, 202
Jellinek, H. H. G., Der thermische Abbau von Polystyrol. I., II., III. R. **114**, 131
Jirgensons, B., Denatuierung von Pflanzenproteinen. R. **114**, 67
Johnson, P. und E. M. Shooter, Einige im Gebrauch der Tiselius-Elektrophorese-Apparatur bei 20° zu beobachtende Faktoren. R. **114**, 133
Joly, M., Untersuchungen über die Umwandlungen einiger kolloider Systeme mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung. O. **115**, 83
Jordan, O., Beziehungen zwischen Metallunterlage und Film als Grundlage der Korrossionschutzwirkung von Schutzüberzügen. R. **114**, 198
Jullander, Ingvar und Brita-Stina Blom-Sallin, Vernetzung von Nitrozellulose, untersucht mittels Ultrazentrifuge. R. **114**, 194
Jülicher, W., Tagung: Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949. T. **114**, 187
Jungnickel, H., s. G. Siewert

Kabat, E. A. und M. M. Mayer, Experimental immunochemistry. (Experimentelle Immunochemie). B. **114**, 125
Kainer, F., Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd. I und II. P. B. **114**, 54, 119
Kast, W. und A. Prietschk, Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Zellulosefasern. O. **114**, 23
Katheder, F., s. E. Steurer
Katsurai, T., s. Sh. Yamagutchi
Kaufmann, H. P., Zur Biologie der Fette. 1. Mitt.: Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren in Naturfetten. R. **114**, 71
Kausche, G. A., s. F. Hahn
Kiermeier, Fr., Beeinflussung der Haltbarkeit von Nährmitteln: eine Aufgabe der technischen Biochemie. R. **114**, 71
— Chemische Mittel gegen Lebensmittelveränderungen. R. **114**, 208
Kilbrick, A. C. und M. Blonstein, Fraktionierung von Serum in Albumin und α-, β- und γ-Globulin mit Natriumsulfat. R. **114**, 197
King, G. und J. A. Medley, DK-Leitfähigkeit in gequollenen polaren Hochpolymeren I. R. **114**, 131
— Einfluß von Temperatur und von adsorbierten Salzen auf die DK-Leitfähigkeit bei Systemen adsorbierender polarer Hochpolymerer II. R. **114**, 131
Klemm, H., Die Rauhigkeitswert-Bestimmung mit Hilfe des Flachschliffverfahrens. R. **114**, 190
Kling, W., Tagung: Badenweiler vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 186
—, Der Waschvorgang als Umnetzung. O. **115**, 37
Klockner, E. u. a., s. M. v. Stackelberg **114**, 199
Klotz, I. M. und J. M. Urquhart Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Wirkung der Temperatur. R. **114**, 136
Koch, P. A. und G. Saltow, V. Grundsätzliches zur Trocken-Festigkeits- und Dehnungsprüfung von Glasfäden. R. **114**, 201
Kochendörfer, A. Kinetische Theorie der Viskosität amorpher Stoffe. R. **114**, 132
— Über die Teilchengröße und den Gleitebenenabstand in plastisch verformten Kristallen. R. **114**, 199
— Berechnung der Verformungsarbeit von Metallen bei gewöhnlicher und schlagartiger Zugbeanspruchung. R. **114**, 199
Kofler, A., Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen. R. **114**, 66
—, L., Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen. R. **114**, 66

— und Kofler, A., Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. B. **114**, 61
Kohhaut, A., Zur graphischen Analyse von Häufigkeitskurven. R. **114**, 194
Kollek, L., Tagung: Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949. T. **114**, 186
König, H., Die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Abbildungen. R. **114**, 66
— und A. Winkler, Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop. R. **114**, 66, 195
Kordatzki, W., Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. B. **114**, 189
Köster, W. und W. Rauscher, Beziehungen zwischen dem Elastizitätsmodul von Zweistofflegierungen und ihrem Aufbau. R. **114**, 198
Kosträn, H., Kornfärbungs- und Schraffurätzung von Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen. R. **114**, 199
Kratky, O. und G. Porod, Diffuse Kleinwinkel-Streuung von Röntgenstrahlen in kolloiden Systemen. R. **114**, 129
Krieg, A. u. a., s. R. B. Anderson
Krishnaswamy, K. G. und A. Sreenivasan, Trennung und Bestimmung von Amylose- und Amylopektinfraktionen der Stärke. R. **114**, 140
Kubal, J. V. und N. Gralen, Physikalisch-chemische Eigenschaften von Karaya-Gummi und Locust-Bohnen-Schleim. R. **114**, 194
Kuhlmann, D. und G. Masing, Untersuchungen zur plastischen Deformation an Kupferdraht. R. **114**, 198
Kuhn, W. und H. Kuhn, Die Starrheit von Molekülketten und ihre Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung in verdünnten Lösungen. R. **114**, 191
Kuhn, H., s. W. Kuhn
Küntzel, A. und H. Ebert, Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung. O. **115**, 160
Kurbatov, M. H., Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Barium-Ionen in extremer Verdünnung durch Eisenoxydhydrat. R. **114**, 127

Lamb, C. M., s. M. L. Petermann
La Mer, V. K., s. E. M. Zaiser
Lang, O., Über die Zusammensetzung des Sericins. R. **114**, 140
Làszló, Z., Verlauf der elektroosmotischen Erscheinung im Wechselfeld. O. **114**, 162
Lauer, F. J., Quantitative Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen, insbesondere die Natriumbestimmung in Ätherosolen. O. **114**,104
Lead, Tagungsbericht: Harrogate-England vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Lecat, M., Tables Azéothrophiques (Azeotropie-Tabellen, 1. Band: Binäre azeotrope Gemische bei Normaldruck). B. **114**, 188
Lederer, E. L., Zur Ermittlung von Korrekturen bei der Viskosimetrie. R. **114**, 196
Lenggenhager, K., Weitere Fortschritte in der Blutgerinnungslehre. B. **114**, 190
Leutner, F. S., s. P. J. Flory
Li, Ch. H. E. Simpson u. a., Jodierung des Hypophysen-Wachstumshormons. R. **114**, 197
Lieneweg, F., Ein vollelektrischer Polarograph. R. **114**, 134
Lister, G. H., Adsorption von sauren und Chrom-Farbstoffen durch Wolle, vom Standpunkt des Praktikers aus untersucht. R. **114**, 202
Logemann, H. und W. Becker, Die Aktivierung der Emulsionspolymerisation des Butadiens. R. **114**, 206
Lonie, Tagungsbericht: Harrogate-England vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Lucas, Tagungsbericht: Harrogate-England vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Lucht, R. W. und C. C. De Witt, Die Trennung von Kupfersilikat und Kieselsäure durch Flotation. R. **114**, 133
Luyet, B. J. und P. M. Gehenio, Life and death at low temperatures. (Leben und Tod bei niederen Temperaturen). B. **114**, 63

Marx, R., s. H. Bayerle
— und H. Bayerle, Das Blutgerinnungssystem beim experimentellen Skorbut II. R. **114**, 139
— und H. Bayerle, Von der Antithrombokinaseaktivität des Blutes. R. **114**, 139.
Masing, G., s. D. Kuhlmann
Matz, W., Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. B. **114**, 124
May, I., Zur Frage der Pseudohämoglobine. R. **114**, 140
Mayer, M. M., s. E. A. Kabat
McBain, J. W. und R. C. Dunn, Sorption aus Lösungen durch aktives Magnesiumoxyd. R. **114**, 64
Mecheels, O., Tagung: Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949. T. **114**, 187
Medley, J. A., s. G. King
Meidinger, W. u. a., s. J. Eggert
Menkart, J. und J. B. Speakman, Das Filzen tierischer Fasern. R. **114**, 191
Menzel, E., Das gerichtete Aufwachsen von Kupfer(I)-oxyd auf Kupfer-Einkristallkugeln. R. **114**, 64
Messel, M. J., Neue Richtlinien im Asbestbergbau und in der Mahlpraxis. R. **114**, 135
Meyer, F. O. W., Oberflächenschutz von Metallen durch Zinndiffusion. R. **114**, 142
— Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen. R. **114**, 142
Mhatre, S. H. u. a., s. J. M. Preston
Miedel, H., Latex und Latex-Konzentrate. R. **114**, 205
Miller, A. R., Die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die freie Energie und Entropie der Verdünnung hochmolekularer Lösungen. O. **114**, 149
Minkin, J. A., s. M. D. Earle
Mintrop, H., Eine Vorrichtung zu Elastizitätsmessungen am laufenden Faden. R. **114**, 192
Mittasch, A., Von der Chemie zur Philosophie. B. **114**, 124
Mohrhauer, P. u. a., s. M. v. Stackelberg
Möllenstedt, G., Molekülgitter im Elektronenmikroskop. **114**, 167
Morris, R. E., J. W. Hollister und P. A. Mallard, Vergleich von Haftlösungen für die Bindung von Nitril-Kautschuk auf Stahl. R. **114**, 206
Morton, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 122
Mukkerjee, J. N., B. Chatterjee und A. Ray, Abtrennung von H^+-, Al^{+++}- und Fe^{+++}- Ionen von reinen Tonmineralien durch wiederholte Behandlung mit Salzen. R. **114**, 70
Müller, F. H., Zum plastisch-elastischen Verhalten der Materie III. Ergebnisse und Zusammenhänge mit Struktur und Wirkungsmechanismen bei periodischen Verformungen. O. **114**, 2
—, Zum Problem der Kaltverstreckung hochpolymerer Substanzen. W. K. **114**, 59

—, Zur Kaltverstreckung hochmolekularer Stoffe. O. **115**, 118
Müller, J., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 187
Myers, J.F., E.H. Crabtree und S.R. Zimmerly, Mineralaufbereitung. R. **114**, 135

Naumann, H., Über Oberflächen-Rauhigkeits-Messungen. R. **114**, 128
Naumann, O., Porzellan und keramische Sondermassen als technische Werkstoffe. R. **114**, 201
Nickol, J. C., s. H. F. Deutsch
Niemann, C., s. E.L. Bennet
Nowack, P. und W. Schröder, Einfluß von Metallverbindungen auf Weichgummi. R. **114**, 205
Nye, W.N. u.a., s. A.C. Griffin

O'Daniel, H., Zur Struktur und Röntgenographie der Silikatgläser. R. **114**, 201
Ohm, K. und J. Reitstötter, Zur Synaerese von Kartoffelstärke-Gelen. O. **115**, 165
Oppenheimer, H., s. W.D. Harkins
— s. W. Heller
Orthner, L., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 186

Packard, Ch. E., Die Wirkungen gewisser Chemikalien auf den Großkern von Spirotomum teres. R. **114**, 141
Paetsch, H., Untersuchung von Ruß in der Gummi-Industrie. R. **114**, 205
Peat, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114**, 123
Pence, F. K., Weißbrennende Texas-Bentonite. R. **114**, 143
Perry, S. V., Eine elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Synaerese des Actomyosins. R. **114**, 68
Peter, S., Zur Theorie der Strukturviskosität. O. **114**, 44
—, Zur Theorie der Strukturviskosität. Berichtigung **114**, 188
Petermann, M.L. und C.M. Lamb Das Nukleohiston der Rindermilz. R. **114**, 69
Peters, Cl. u.a., s. R. Brill
Petersen, S., Organische Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Verwendung. R. **114**, 203
Philippoff, W., Zur Theorie der Viskosität der Kolloide. Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel. R. **114**, 133
Pigman, W.W. und R.M. Goepp jr., Chemistry of the Carbohydrates (Chemie der Kohlenhydrate). B. **114**, 123
Pollack, H.L., s. W. Seifriz
Polson, A., Quantitative Chromatographie und Zusammensetzung von E. coli. R. **114**, 69
Porod, G., s. O. Kratky
Potter, A. L. und W. Z. Hassid, Stärke I. Endgruppenbestimmung von Amylose und Amylopektin durch Oxydation mit Perjodat. R **114**, 207
Preston, J. M., S. H. Mathre, u. a., Einige Faktoren, welche die Anfärbung von Viskosekunstseide beeinflussen III. — Die Volumenquellung. R. **114**, 203
Prietschk, A., s. W. Kast
Puffe, E., Graphische Darstellung und Auswertung von Siebanalysen auf Grund der Rosin-Rammler-Gleichung. R. **114**, 134

Race, E., Der Abbau der Baumwolle beim Auslegen im Freien, besonders in Industriegebieten. R. **114**, 191.
Raff, R. A. V., G. H. Tomlinson u.a., Oxydiertes Lignin, ein verstärkender Füllstoff für Kautschuk. R. **114**, 206
Rajewsky, B. und H. Schwan, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit des Blutes bei ultrahohen Frequenzen. R. **114**, 136
Ramsthaler, K., Über die Auswirkung hoher, zu optimalem Zeitpunkt erfolgten Verstreckung auf die Fasereigenschaften einer Viskose-Zellwolle. R. **114**, 193
Randall, R. L., s. A. Fuhrmann
Rath, H., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 187
Raub, E., Eigenschaften und Zustand galvanisch abgeschiedener Metalle mit höherem Gehalt an nichtmetallischen Fremdstoffen. R. **114**, 142
Rauscher, W., s. W. Köster
Ray, A. u.a., s. J. N. Mukkerjee
Reitstötter, J., s. K. Ohm
— u.a., s. W. Wachs
Reumuth, H., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 187
—, Phasenkontrast-Mikroskopie. Ergebnisse auf kolloid-chemischen, textiltechnischen und biologischen Anwendungsgebieten. O. **115**, 44
Richter, A., Über Textilveredlung. R. **114**, 204
Riehl, N. und Waschiczek Über die Diffusion organischer Farbstoffe durch semipermeable Membranen. R. **114**, 65
Rosahn, P., Die Möglichkeiten der Anwendung radioaktiver Substanzen bei Untersuchungen über Syphilis. R. **114**, 136
Ross, L., s. L. Shedlovsky
Ross, M.H., s. J.O. Ely
Ruess, G., Über die Struktur des Glanzkohlenstoffes. R. **114**, 193

Salomon, G., Einfluß der Struktur auf das Verhalten von Hochpolymeren. III. Quellung und mechanische Eigenschaften von teilweise kristallisierten Polymeren. R. **114**, 205
Sarusi, F., s. L. Imre
Satlow, G., s. P.A. Koch
—, Glasfäden-Untersuchungen. VI. Die quantitative Analyse von Gespinsten aus Asbest, Glasfasern und organischen Faserstoffen. R. **114**, 143
Schaeffer, W. D., W. R. Smith und C. B. Wendell, Die Adsorption von Helium an Kohleschwarz bei der Temperatur von flüssigem Helium. R. **114**, 126
Scheele, W., Über die Rheologie organischer Gläser. O. **115**, 113
—, N. Ellerbroek und I. Friedrich, Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei Polyvinylazetaten. O. **114**, 73
Schenk, H.-J., s. A. Gordijenko
Schikorr, G., Die atmosphärische Korrosion der Metalle. R. **114**, 200
Schmidt, G. Zur Eichung von Ostwald-Viskosimetern für die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung. O. **114**, 106
Schmidt E. und J. Gadamer, Anleitung zur quantitativen Analyse. B. **114**, 63
Schneider, G., Eine neue Methode der Serumeiweiß-Reihenbestimmung an kleinen Laboratoriumstieren (Maus, Ratte) mittels der Nephelometrie. R. **114**, 134
Schramm, G. u.a., s. H .Dannenberg
Schröder, W., s. P. Nowack
Schulman, J.H. und J.A. Friend, Eindringung und Komplexbildung in monomolekularen Schichten. Charakteristika der Permeation und Adsorption bei monomolekularen Schichten. O. **115**, 67

Schulz, G. V., Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen. O. **115,** 90
Schümmelfelder, Fluorochromierung tierischer Zellen mit Acridinorange. R. **114,** 136
Schwan, H., s. B. Rajewsky
Schwen, G., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114,** 187
Seddig, M. und G. Haase, Experimentelle Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur. O. **114,** 169
Seifriz, W. und H. L. Pollack, Biologische Stimulation und Depression in kolloidchemischer Betrachtung. R. **114,** 135
Seligmann, B. u. a., s. R. B. Anderson
Seltzer, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Shedlovsky, L., J. Ross und C. W. Jacob, Der Einfluß gewisser Verunreinigungen auf die Oberflächen- und Grenzflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-Dodecylsulfonat. R. **114,** 127
Shooter, E. M., s. P. Johnson
Shreve, G. W., Sorption von Cyklohexandampf durch Aluminium-Dilaurat. R. **114,** 65
Siebel, G., Oberflächenschutzverfahren für Magnesium-Legierungen. R. **114,** 141
Siewert, G. und H. Jungnickel, Über Ionenaustausch an Aluminiumoxyden des Handels. R. **114,** 130
Silbereisen, H., Ausdehnungsmessungen zur Erfassung der Sintervorgänge an metallischen Sinterwerkstoffen. R. **114,** 143
— Preßverfahren zur Herstellung formschwieriger Sinterstahlteile. R. **114,** 143
— s. H. Bernstorff
Simpson, E. u. a., s. Ch. H. Li
Sippel, A., Bericht über die Tagung der Society of Dyers and Colourists in Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
— Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern. Berichtigung: **114,** 123
Smekal, A., Stand und Ziele der Physik des Glaszustandes. R. **114,** 201
Smith, E. L. u. a., s. B. V. Jager
Smith, W. R., s. W. D. Schaeffer
Smith, F., Die Konstitution von Carob-Gummi. R. **114,** 69
Somers, G., s. B. Summer
Sonntag, H. R., s. D. H. Francis
Speakman, J. B., Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122, 123
—, s. J. Menkart
Specker, H., Über das Hochelastizitätsintervall des Selens. W. K. **114,** 109
Spence, J. und B. H. Carroll, Desensibilisierung durch Sensibilisierungs-Farbstoffe. R. **114,** 202
Sreenivasan, A., s. K. G. Krishnaswamy
Staeche, M., Über die Erzeugung einer dickeren Magnesiumfluorid-Schutzschicht auf Magnesium-Legierungen. R. **114,** 127
Stackelberg, M. v., E. Klockner und P. Mohrhauer, Spontane Emulgierung infolge negativer Grenzflächenspannung. O. **115,** 53
Staudinger, H., Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern. R. **114,** 192
Stein, R. S., S. Krimm und A. Tobolsky, Eine thermodynamische und optische Untersuchung des Verhaltens von Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Lactopren. III. R. **114,** 131
Steinberg, F., Das Inkromverfahren. R. **114,** 200
Steurer, E. und F. Katheder, Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose. O. **114,** 78
Stoeckert, K., Die Verwendung von Kunststoffen in der Kunstfaser- und Textilindustrie. R. **114,** 193
— Die Kunstharzausrüstung. R. **114,** 203
Stora, C. J., O. Brigando, Schwartzkopf u. a., Wirkung von „Yperit" auf Eiweißkörper. R. **114,** 138
Stranski, N. und A. Wurster, Die relativen Bildungshäufigkeiten von Flächen-, Kanten- und Eckenkeimen am NaCl-Kristallwürfel. R. **114,** 65
Studer, H., s. W. Feitknecht
Sullivan, W. D., Die Wirkung von Cholesterin auf das Wachstum an Colpidium campylum. R. **114,** 141
Sumner, J. B. und G. F. Somers, Chemistry and Methods of Enzymes (Enzymchemie). B. **114,** 125

Theismann, s. Hartmann
Thiele, H., Über Ionotropie. O. **115,** 167
Thomson, T. R., s. H. N. Barham
Timmerbeil, H. und O. H. Hummel, Der Stand der Fertigungstechnik in der Pulvermetallurgie des Eisens. R. **114,** 70
Tomlinson, G. H. u. a., s. R. A. V. Raff
Tough, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Treitel, O., Elastizität Plastizität und Kompressibilität zylindrischer pflanzlicher Gewebe und Feinstruktur der Zellwände. R. **114,** 193
Trurnit, H. J., Über Filme und Mischfilme von langkettigen Estern. R. **114,** 129
— Ein Schubmesser für monomolekulare Filme. R. **114,** 129
— Über das Haften von monomolekularen Filmen aliphatischer Substanzen an polierten Metalloberflächen. R. **114,** 132
Tuley, W. F., Tieftemperaturpolymerisation von Butadien-Styrol. R. **114,** 204

Ullrich, Protoplasma-Permeabilität. R. 114, 69
Umstätter, H. u. a., s. W. Wachs
Urquhart, J. M., s. I. M. Klotz

Vickerstaff, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 122
Vignau, M., Vom Messen. R. **114,** 195
Vonnegut, B., Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit in unterkühlten flüssigen Zinn- und Wassertropfen. R. **114,** 193

Wachs, W., H. Umstätter und J. Reitstötter, Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine. O. **114,** 14
Waeser, B., Kolloidchemisch interessante organische Verbindungen. III. IV. P. B. **114,** 109, 181
Walker, G. B. und C. F. Allen, Aufbereitung industriell nutzbarer Mineralien durch Schweremittel-Trennung. R. **114,** 135
Waschiczek, K., s. N. Riehl
Weber, R., Bau- und Wirkungsweise von Schwefelstoff-Filtern. R. **114,** 70
Weidinger, A., s. P. H. Hermans
Weiner, R., Die Elektroplattierung nichtrostender Stähle. R. **114,** 142
Weitbrecht, G. und R. Fricke, Über Teilchengröße, Störstruktur und Sekundärstruktur des γ-Al_2O_3 und seiner Ausgangsstoffe. R. **114,** 66
— s. R. Fricke
Weltzien, W., Tagung: Badenweiler, vom 6.—9. April 1949. T. **114,** 186.
Wendell, C. B. u. a., s. W. D. Schaeffer
Wheeler, A. u. a., s. O. Beek
Whelan, Tagungsbericht: Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. 1949. T. **114,** 123
Wicke, E., Wasserstoffaustauschkatalysen an oxydischen Kontakten. R. **114,** 191
Wiedemann, M. u. a., s. O. Erbacher

Wilhelmi, A.E., I.B. Fishman u.a., Neuartige Herstellung des Hypophysenvorderlappen-Wachstumshormon. R. **114**, 69
Willenberg H. und W. Fritz, Einfaches Verfahren und Meßgerät zur Untersuchung des Fließverfahrens sehr zäher Flüssigkeiten. R. **114**, 195
Wingler, A., Malaria und synthetische Malariamittel. R. **114**, 67
Winkler, A., s. H. König
Winstein, W.A. und E. Eigen, Untersuchung des Streptomycinkomplexes durch Papierchromatographie. R. **114**, 69
Wissler, A., Über die Konzentrationsfunktion der Viskosität in kolloiden Lösungen. R. **114**, 194
Wurster, A., s. N. Stranski
Wüstfeld, A., Die Phosphatierung als topochemische Reaktion. R. **114**, 142

Yamagutchi, Sh. und T. Katsurai, Über die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Elektronenstreuung von der Aggregation sehr kleiner Kristalle — Ein möglicher Weg zur Bestimmung der Spaltfläche sehr kleiner Kristalle. R. **114**, 65

Zahn, H., Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine. Berichtigung: **114**, 123
— Tagung: Badenweiler: vom 6.—9. April 1949. T. **114**, 186
— s. E. Elöd
Zaiser, E.M. und V.K. LaMer, Die Kinetik der Bildung und des Wachstumes von monodispersen Schwefel-Hydrosolen. R. **114**, 130
Zimmerly, S.R. u.a., s. J.F. Myers

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 114 und 115 (1949)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht PS. = Patente-Sammelber. W. K. = Wissenschaftliche Kurzberichte. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**114** oder **115**) an, die zweite die Seitenzahl

Actomyosin, eine elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Synaerese des —, Perry. R. **114**, 68
Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. I., II., III., Hutchinson. R. **114**, 63, 127
— an Luft- und Wasseroberflächen, Hutchinson. R. **114**, 64
— gemischte — an Öl-Wasser-Grenzflächen, Hutchinson. R. **114**, 127
Aerosole, physikalische und chemisch-biologische Effekte und Anwendungsmöglichkeiten unipolarer —, v. Eichborn. O. **115**, 169
Albumin, Fraktionierung von Serum in — und α-, β- und γ-Globulin mit Natriumsulfat, Kilbrick und Blonstein. R. **114**, 197
Alkalimetalle, quantitative Bestimmung von freien — in Organosolen, insbesondere die Natriumbestimmung in Ätherosolen, Lauer. O. **114**, 104
Aluminium, Porenvolumen von elektrolytisch hergestellten Schutzschichten auf —, Huber. R. **114**, 64
— röntgenographische Spannungsmessungen an Zugstäben aus Rein- — und aus einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung bei plastischer Verformung, Hauk. R. **114**, 198
Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen, Kornfärbungs- und Schraffurätzung von —, Kostron. R. **114**, 199
Aluminiumoxyd, über Teilchengröße, Störstruktur und Sekundärstruktur des γ-Al_2O_3 und seiner Ausgangsstoffe, Weitbrecht u. Fricke. R. **114**, 66
Aluminiumoxyde des Handels, über Ionenaustausch an —, Siewert und Jungnickel. R. **114**, 130
Amorphe Stoffe, kinetische Theorie der Viskosität —, Kochendörfer. R. **114**, 132
Amylose und Amylopektin, Endgruppenbestimmung von — durch Oxydation mit Perjodat, Potter. R. **114**, 207
Antithrombokinaseaktivität des Blutes, Marx und Bayerle. R. **114**, 139
Asbest, Glasfasern und organische Farbstoffe, die quantitative Analyse von Gespinsten aus —. VI. Glasfäden-Untersuchungen, Satlow. R. **114**, 143
Asbestbergbau, neue Richtlinien im — und in der Mahlpraxis, Messel. R. **114**, 135
Asymmetrie bei Elektroden 2. Art., Imre und Sarusi. R. **114**, 65
Auslaugbarkeit, vergleichende Wirkung verschiedenartiger Vergütung auf die — frischer Glasoberflächen, Jebsen-Marwedel und Dinger. R. **114**, 202
Azeotrope Gemische, binäre — bei Normaldruck. Azeotropie-Tabellen. 1. Band (Tables azéotropiques), Lecat. B. **114**, 188

Backpulver, ergänzende analytische Bewertung von —, Diemair und Hüter. R. **114**, 144
Bakterien, über Einschlüsse in — und ihre Veränderungen im Elektronenmikroskop, König und Winkler. R. **114**, 66, 195
Barium-Ione, die Adsorptionsgeschwindigkeit von — in extremer Verdünnung durch Eisenoxydhydrate, Kurbartov. R. **114**, 127
Baumwolle, der Abbau der — beim Auslegen im Freien, besonders in Industriegebieten, Race. R. **114**, 191
Bentonitforschung, die wichtigsten Ergebnisse der kolloid-chemischen — in der ausländischen Literatur der Jahre 1940—1947, Gruner. O. **114**, 49
Bentonit-Membrane, über den Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der —, Buzagh. O. **115**, 155
Biologische Stimulation und Depression in kolloidchemischer Betrachtung, Seifriz und Pollack. R. **114**, 135
Blutgerinnungslehre, weitere Fortschritte in der —, Lenggenhager. B. **114**, 190
Buna-Molekül, Größe und Gestalt des —, Garten und Becker. R. **114**, 207
Butadien, die Aktivierung der Emulsionspolymerisation des —, Logemann und Becker. R. **114**, 206

—, die Beeinflussung der Emulsionspolymerisation des — durch Regelung, Graulich u. Becker. R. **114**, 207
Butadien-Styrol, Tieftemperaturpolymerisation von —, Tuley. R. **114**, 204

C s. Z
Carob-Gummi, die Konstitution von —, Smith. R. **114**, 69
Caseinderivate; Azetylcasein, Palmitincasein, de Buigne. R. **114**, 67
Chemie, Lehrbuch der gesamten —, Breusch. B. **114**, 123
Chromatographie, quantitative — und Zusammensetzung von E. coli, Polson. R. **114**, 69
Chrom-Farbstoffe, Adsorption von sauren und — durch Wolle, vom Standpunkt des Praktikers aus untersucht, Lister. R. **114**, 202
Colpidium campylum, die Wirkung von Cholesterin auf das Wachstum an —, Sullivan. R. **114**, 141
Cumarinderivate als Antithrombotika, Bayerle und Marx. R. **114**, 139

Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit des Blutes bei ultrahohen Frequenzen, Rajewsky und Schwan. R. **114**, 136
Diffusion organischer Farbstoffe durch semipermeable Membranen, Riehl und Waschiczek. R. **114**, 65

Eisenpulver, die wichtigsten technischen Verfahren zur Herstellung von — und deren Einfluß auf die Pulvereigenschaften, Bernstorff. R. **114**, 197
Eiweiß-Chemie, Fortschritte in der — (Advances in protein chemistry), Anson und Edsall. B. **114**, 62
Elastische Eigenschaften, eine Methode zur Auswertung der — gewirkter Ware, Fletscher, Hansen u. a. R. **114**, 194
Elastizität und Festigkeit, neue Theorie der —, Brandenberger. B. **114**, 188
Elastizitätsmessungen, eine Vorrichtung zu — am laufenden Band, Mintrop. R. **114**, 192
Elastomere und Plastomere, vergleichende Studien über optische und elastische Eigenschaften von —, Heller u. Oppenheimer. R. **114**, 194
Elektrolyte und Kernstruktur der Zellen der Zwiebelknollenepidermis, Chambers und Black. R. **114**, 140
Elektrolytlösungen, mit der Erhaltung protoplasmatischer Strukturen verträgliche —, Chambers. R. **114**, 140
Elektronen-Mikroskop, (The electron microscope), Gabor. B. **114**, 189
Elektronenmikroskop, Magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System für das —, v. Borries. O. **114**, 165
Elektroosmotische Erscheinung im Wechselfeld, Verlauf der —, Laszlo. O. **114**, 162
Elektrophorese, quantitative Mikro- —, Antweiler. O. **115**, 130
Emulsionen, das Bremsvermögen photographischer —, Cuer. R. **114**, 202
Entwicklungskinetik, die Reaktionslage bei direkter photographischer Entwicklung. II. — unter Einfluß v. Goldkeimen, James. R. **114**, 202
Enzymchemie, Chemistry and Methods of Enzymes, Sumner und Somers. B. **114**, 125

Fasern, synthetische, eine neue Methode zur Herstellung von Schnitten — — mittels Ultramikrotoms für Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop, Earle und Minkin. R. **114**, 134
—, neueres von —, chemischer Textilveredlung u. Farbstoffen. Teil II, Brass. O. **114**, 174
—, das Filzen tierischer —, Menkart u. Speakman. R. **114**, 191
—, über den Aufbau von natürlichen und synthetischen —, Staudinger. R. **114**, 192
Fettsäure und Paraffin, über das Grenzflächenverhalten homologer —, Wachs, Umstätter und Reitstötter. O. **114**, 14
Fettsäure in Naturfetten, zur Biologie der Fette. I. Mitt. Konjugiert-ungesättigte —, Kaufmann. R. **114**, 71
Filme, monomokulare, ein Schubmesser für —, Trurnit. R. **114**, 129
— und Mischfilme von langkettigen Estern, Trurnit. R. **114**, 129
—, monomolekulare, über das Haften von — aliphatischer Substanzen an polierten Metalloberflächen, Trurnit. R. **114**, 132
Fischer-Tropsch-Synthese, Studien über die —, Anderson, Hall, u. a. R. **114**, 128
Flächen-, Kanten und Eckenkeime die relativen Bildungshäufigkeiten von —, Stranski und Wurster. R. **114**, 65
Fließverhalten, einfaches Verfahren und Meßgerät zur Untersuchung des — sehr zäher Flüssigkeiten, Willenberg und Fritz. R. **114**, 195
Flotation, selektive — der Blei-Zink-Kupfererze von Tsumeb durch kombinierte Cyan-Bichromat-Trennung, Götte. R. **114**, 199
Fluoreszenz-Farbstoffe, organische — und ihre technische Verwendung, Petersen. R. **114**, 203

Gelierungszeit, Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die —, Hattiangdi. R. **114**, 194
Glanzkohlenstoff, über die Struktur des —, Ruess. R. **114**, 193
Glasfäden, Glasfäden-Untersuchungen. V. Grundsätzliches zur Trocken-Festigkeits- und -Dehnungsprüfung von —, Koch und Satlow. R. **114**, 201
Glasstruktur und Glaseigenschaften I. II., Dietzel. R. **114**, 200
Globuline, immunologische und elektrophoretische Studien über menschliche γ- —, Jager, Smith u. a. R. **114**, 137
Graphische Analyse, zur — von Häufigkeitskurven, Kohaut. R. **114**, 194
Grenzflächenaktivität, Untersuchungen über die — von Phenolderivaten und einigen zyklischen Stickstoffbasen an der Grenzfläche zwischen Wasser und lipoiden Lösungsmitteln. Bergstermann. R. **114**, 138
Grenzflächenspannung, spontane Emulgierung infolge negativer —, v. Stackelberg, Klockner und Mohrhauer. O. **115**, 53

Harneiweiß, Einwirkung quarternärer Ammoniumverbindungen auf Proteine; eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung von — mit Alkylmethylbenzylammoniumverbindungen, Chinnard. R. **114**, 138
Helium, die Adsorption von — an Kohleschwarz bei der Temperatur von flüssigem Helium, Schaeffer, Smith und Wendell. R. **114**, 127
Hochelastizitätsintervall des Salens, Specker. W. K. **114**, 109
Hochmolekulare Lösungen, die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die freie Energie und Entropie der Verdünnung —, Miller. O. **114**, 149

Hochmolekulare Stoffe, zur Kaltverstreckung —, Müller. O. **115**, 118
Hochpolymere, sphärolithische Struktur synthetischer —, Brenschede. O. **114**, 35
—, Einfluß von Temperatur und von adsorbierten Salzen auf die Gleichstrom-Leitfähigkeit bei Systemen adsorbierender polarer —, King und Medley. R. **114**, 131
—, Einfluß der Struktur auf das Verhalten von —, III. Quellung und mechanische Eigenschaften von teilweise kristallisierten Polymeren, Salomon. R. **114**, 205
Hypophysenvorderlappen-Wachstumshormon, neuartige Herstellung des —, Wilhelmi, Fishman u.a. R. **114**, 69
Hypophysen-Wachstumshormon, Jodierung des —, Li, Simpson u.a. R. **114**, 197

Igelit, über die Verwendung von Trikresylphosphat in Kunststoff-Fertigerzeugnissen. Ein Beitrag zur Frage über die „Giftigkeit von —", Berger. R. **114**, 72
Immunochemie, experimentelle —, Kabat und Mayer. B. **114**, 125
Inkromverfahren, das —, Steinberg. R. **114**, 200
Ionenaustauschharze zur Isolierung von Blutgruppen A-Substanz aus Schweinemagenmuzin, Bennet und Niemann. R. **114**, 197
Ionotropie, Thiele. O. **115**, 167

Kaltverstreckung, zum Problem der — hochpolymerer Substanzen, Müller. W. K. **114**, 59
Karaya-Gummi und Locust-Bohnen-Schleim, physikalische und chemische Eigenschaften von —, Kubal und Gralen. R. **114**, 194
Kartoffelstärke-Gelen, zur Synaerese von —, Ohm und Reitstötter. O. **115**, 165
Karzinogenese, Gewebsproteine und —, I. Die Wirkung karzinogener Azofarbstoffe auf Leberproteine, Griffin Nye u.a. R. **114**, 140
Katalyse, heterogene, neue Prinzipien bei der —, Imre. R. **114**, 64
Kaurit 140, über die Anwendung von — in der Textilveredlung, Hartmann. R. **114**, 203
Kautschuk-Überblick, synthetischer — über Fabrikationserfahrungen, Brazier. R. **114**, 207
Kautschuk-Füllstoffe, über Methoden zur Bestimmung der Aktivität von —, Behre. R. **114**, 204
Keimbildungsgeschwindigkeit, die Temperaturabhängigkeit der — in unterkühlten flüssigen Zinn- und Wassertropfen, Vonnegut. R. **114**, 193
Keratinsubstanz, neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der —, Jacobi. O. **114**, 88
Keratin-Wasser, Gleichstrom-Leitfähigkeit in gequollenen polaren Hochpolymeren, I. Elektrolyse im System —, King und Medley. R. **114**, 131
Kieselsäure, über den Einfluß kleiner Mengen — auf die Primärteilchengröße und Störstruktur von Al_2O_3, Fricke und Weitbrecht. R. **114**, 67
Kieselsäureverbindungen, Untersuchungen über die Entstehung organischer —. Organische Kieselsäureverbindungen XV. Mitt. Holzapfel, Engel und Fahrnlaender. O. **115**, 137
Kohle, die Rolle der — bei elektronen-mikroskopischen Abbildungen, König. R. **114**, 66
Kohlenhydrate, Chemie der — (Chemistry of the carbohydrates), Pigman und Goepp, B. **114**, 123
Kollagen, Quellungserscheinungen von — in alkoholischer Salizylsäurelösung, Küntzel und Ebert. O. **115**, 160
Kolloidchemisch interessante organische Verbindungen III, Waeser. P. B. **114**, 109
— interessante gemischt anorganisch-organische Verbindungen IV, Waeser. P. B. **114**, 181
Kolloide Elektrolyte, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der kritischen Konzentration zweier typischen —, Brady und Huff. R. **114**, 129
Kolloide Systeme, diffuse Kleinwinkel-Streuung von Röntgenstrahlen in —, Kratky und Porod. R. **114**, 129
Kolloid-Gesellschaft e.V., Neugründung der — am 16. Oktober 1949 in Wiesbaden. **115**, 1
Kondensationstemperatur, experimentelle Untersuchungen zur kritischen —, Seddig und Haase. O. **114**, 169
Konzentrationsfunktion, über die — der Viskosität in kolloiden Lösungen, Wissler. R. **114**, 194
Korrosion der Metalle, die atmosphärische —, Schikorr. R. **114**, 200
Kristalle, über die Teilchengröße und den Gleitebenenabstand in plastisch verformten —, Kochendörfer. R. **114**, 199
Kristalle, experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsform von Hexamethylentetramin- —, Honigmann. R. **114**, 191
— über die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Elektronenstreuung von der Aggregation sehr kleiner —. Ein möglicher Weg zur Bestimmung der Spaltfläche sehr kleiner Kristalle, Yamaguchi und Katsurai. R. **114**, 65
Kunstharzausrüstung, Stoeckhert. R. **114**, 203
Kunststoffe, die Verwendung von — in der Kunstfaser- und Textilindustrie, Stoeckhert. R. **114**, 193.
Kunststoffbearbeitung, Industrielle Technologie der —. (Technologica industrial del moldeo de los plasticos), Castro. B. **114**, 188.
Kupferdraht, Untersuchungen zur plastischen Deformation an —, Kuhlmann und Masing. R. **114**, 198
Kupfer-(I)-sulfid in Kupfergläsern, Dietzel, R. **114**, 201
Kupfer-(I)-oxyd, das gerichtete Aufwachsen von — auf Kupfer-Einkristallkugeln, Menzel, R. **114**, 64
Kupfersilikat, Die Trennung von — und Kieselsäure durch Flotation, Lucht und De Witt. R. **114**, 133

Latex und Latexkonzentrate, Miedel. R. **114**, 205
Leben und Tod bei niederen Temperaturen. (Life and death at low temperatures), Luyet und Gehenio. B. **114**, 63
Lebensmittelveränderungen, chemische Mittel gegen—, Kiermeier. R. **114**, 208
Legierungen, Beziehungen zwischen dem Elastizitätsmodul von Zweistoff- — und ihrem Aufbau, Köster und Rauscher. R. **114**, 198
Lichtstreuung durch kolloide Lösungen. Interpolation der oszillatorischen Funktionen, van de Hulst. R. **114**, 130
Liesegang, Raphael Eduard, Gedächtnisrede für —, Jäger. O. **115**, 6
Lipoidschicht, über eine den Kern umgebende — bei Histiocyten und ihre submikroskopische Struktur, Baud. R. **114**, 139
Lottermoser, A., Gedächtnisrede für —, Buchholz. O. **115**, 9

Magnesiumfluorid-Schutzschicht, über die Erzeugung einer dickeren — auf Magnesium-Legierungen, Staeche. R. **114**, 127
Magnesium-Legierungen, Oberflächenschutzverfahren für —, Siebel. R. **114**, 141
Magnesiumoxyd, röntgenographische Fourieranalyse von —, Brill, Hermann und Peters. R. **114**, 135
Malaria und synthetische Malariamittel, Wingler. R. **114**, 67
Messen, vom —, Vignau. R. **114**, 195
Metalle, Berechnung der Verformungsarbeit von — bei gewöhnlicher und schlagartiger Zugbeanspruchung, Kochendörfer. R. **114**, 199
— Eigenschaften und Zustand galvanisch abgeschiedener — mit höherem Gehalt an nichtmetallischen Fremdstoffen, Raub. R. **114**, 142
— Oberflächenschutz von — durch Zinndiffusion, Meyer. R. **114**, 142
— zur Oberflächenenergie fester —, Fricke. R. **114**, 190
Metallhydroxyde, elektromikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider —, Feitknecht und Studer. O. **115**, 13
Metallimprägnation, der Dichroismus neurofibrillärer — und seine Bedeutung, Baud. R. **114**, 139
Metallkristalle, Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen und Form elektrolytisch gewachsener —, Fischer. R. **114**, 141
Metalloberflächen, über die Metallionenadsorption an —, Erbacher Herr u.a. R. **114**, 126
Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Kofler, L. und Kofler, A. B. **114**, 61
Mineralien, Aufbereitung industriell nutzbarer — durch Schweremittel-Trennung, Walker und Allen. R. **114**, 135
Mineralaufbereitung zeigt Ausrichtung nach Stabmühlen, Wiedereinführung von Flotationszellen, Schweremittel-Trennung und Flüssigmachung, Myers, Crabtree und Zimmerly. R. **114**, 135
Mischgele, Herstellung von — aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd, Kainer. P.B. **114**, 54, 119
Molekulargewichtsbestimmung, über den heutigen Stand viskosimetrischer —, Schulz. O. **115**, 90
Molekülgitter im Elektronenmikroskop, Möllenstedt. O. **114**, 167
Molekülketten, die Starrheit von — und ihre Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung in verdünnten Lösungen, Kuhn und H. Kuhn. R. **114**, 191
Monomolekulare Schichten, Eindringung und Komplexbildung in —. Charakteristika der Permeation und Adsorption bei monomolekularen Schichten, Schulman und Friend. O. **115**, 67
Myoglobin, Bemerkungen zur Herstellung und zum Eisengehalt des —, Bowen. R. **114**, 137
Myosin, elektrophoretische Untersuchungen an kristallisiertem —, Erdös und Snellman. R **114**, 68

Nährmittel, Beeinflussung der Haltbarkeit von —: eine Aufgabe der technischen Biochemie, Kiermeier. R. **114**, 71
Nickelkatalysatoren, die Adsorption von Wasserstoff an —, Beek, Ritchie, Wheeler. R. **114**, 128
Nitril-Kautschuk, Vergleich von Haftlösungen für die Bindung von — auf Stahl, Morris, Hollister u.a. R. **114**, 206
Nitrozellulose, Vernetzung von — untersucht mittels Ultrazentrifuge und Konsistometer, Jullander u.a. R. **114**, 194
Normung der Kautschukkontrolle, Duval. R. **114**, 206
Nukleinsäuregehalt in Ratteneingeweiden nach Röntgenbestrahlung, Ely und Roß. R. **114**, 141
Nukleohiston der Rindermilz, Petermann und Lamb. R. **114**, 69

Oberfläche, Untersuchung der chemischen Eigenschaften der — schwerlöslicher Stoffe durch kombinierte physikalische und chemische Adsorption, Fricke. R. **114**, 64
Oberflächenenergie, über die —, Auerbach. O. **114**, 145
Oberflächen- und Grenzflächenspannung, der Einfluß gewisser Verunreinigungen auf die — wäßriger Lösungen von Na-Dodecylsulfonat, Shedlovsky, Ross und Jacob. R. **114**, 127
Oberflächen-Rauhigkeits-Messungen, über —, Naumann. R. **114**, 128
Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen, Meyer. R. **114**, 142
Olefine, Ramanspektren von —, Goubeau. R. **114**, 189
Optische Verfahren zur Prüfung der Oberflächengüte, Gottwald. R. **114**, 190
Organische Verbindungen, der Nachweis komplizierter — auf Grund ihrer Fällbarkeit, Gordijenko und Schenk. R. **114**, 65
Osmotische Werte und Permeabilität der Zellen polyploider Reihen bei Blütenpflanzn, Ehresberger. R. **114**, 196
Ostwald, Wo., Gedächtnisrede für —, Erbring. O. **115**, 3
Ovalbumin, elektrophoretische Analyse von —, Cann. R. **114**, 134
Oxydiertes Lignin, ein verstärkender Füllstoff für Kautschuk, Raff, Tomlinson u.a. R. **114**, 206

Periodische Verformungen, Ergebnisse und Zusammenhänge mit Struktur und Wirkungsmechanismen bei —, Müller. O. **114**, 2
Permeabilitätsreihen, die Bedeutung der spezifischen — für Fragen der Plasma- und Entwicklungsphysiologie, Bogen. R. **114**, 137
Pflanzliche Gewebe der Zellwände, Elastizität, Plastizität und Kompressibilität zylindrischer —, Treitel. R. **114**, 193
Pflasterepithelzellen, mikroskopische und submikroskopische Struktur der Membran von —, Baud. R. **114**, 139
Phasengleichgewicht in kolloiden Lösungen, Dervichian. O. **115**, 76
Phasenkontrast-Mikroskopie. Ergebnisse auf kolloid-chemischen, textiltechnischen, biologischen Anwendungsgebieten, Reumuth. O. **115**, 44
Phenole, Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion: über die Einwirkung von — auf Wolle, Roßhaare, Naturseide und Polyamidfasern, Elöd und Zahn. R. **114**, 192
Phenolharze, neuere Anschauungen über die Bildung von —, Hultzsch. R. **114**, 71
Phenolharz-Härtung, über Ursachen und Ablauf sowie Begriffe der —, Hultzsch. R. **114**, 144

Philosophie, von der Chemie zur —, Mittasch. B. **114**, 124
P_H-Messung, Taschenbuch der praktischen — für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe, Kordatzki. B. **114**, 189
Phosphatierung als topochemische Reaktion, Wüstfeld. R. **114**, 142
Photographische Sensibilisation, Mechanismus der —, Eggert, Meidinger u.a. R. **114**, 202
Physik des Glaszustandes, Stand und Ziele der —, Smekal. R. **114**, 201
Physikalische Chemie, Clusius. B. **114**, 123
Plasmaeiweißkörper, Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der — mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen, Bennhold. O. **115**, 123
Plastische Massen, Anwendung — in der chemischen Industrie. (Les débouchés des matières plastiques dans l'industrie chimique), Brunerie. B. **114**, 61
Pliolite, Anwendung von —, Aiken. R. **114**, 206
Polar-nichtpolare Substanzen, der Lösungsvorgang von — in Lösungen von Elektrolyten mit langen Ketten, Harkins und Oppenheimer. R. **114**, 130
Polarograph, ein vollelektrischer —, Lieneweg. R. **114**, 134
Polyamide, über das Verhalten von — beim Färben, Elöd und Fröhlich. R. **114**, 204
Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Lactopren, eine thermodynamische und optische Untersuchung des Verhaltens von —, Stein, Krimm und Tobolsky. R. **114**, 131
Polykondensationsharze, zur Theorie der Härtbarkeit von —, Hultzsch. R. **114**, 72
Polymerisation, Faktoren, die die kontinuierliche — von GR-S beeinflussen, Francis und Sonntag. R. **114**, 207
Polymerisationsgradbestimmung, zur Eichung von Ostwaldviskosimetern für die viskosimetrische —, Schmidt. R. **114**, 106
Polystyrol, der thermische Abbau von —, I. Teil. Jellinek. R. **114**, 131
Polyvinylazetat, über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei —, Scheele, Ellerbroek und Friedrich. O. **114**, 73
— Isolierung und Reinigung von —, Alfrey und Berdick. R. **114**, 132
Polyvinylalkohol, über das Vorkommen von „Kopf-an-Kopf"-Anordnungen in den Struktureinheiten des —, Flory u. Leutner. R. **114**, 132
Porzellan und keramische Sondermassen als technische Werkstoffe, Naumann. R. **114**, 201
Protein, Wirkung von Ultraschall auf Serum-—, Hartmann und Theismann. R. **114**, 197
Proteine, biophysische Studien über Blutplasma-—. X. Fraktionierungsversuche von Normal- und Immunpferdeserum, Deutsch und Nickol. R. **114**, 137
— Denaturierung von Pflanzen-—, Jirgenson. R. **114**, 67
— die Bindung organischer Ionen durch —. Wirkung der Temperatur, Klotz und Urquhart. R. **114**, 136
— die Produkte der Proteolyse einiger gereinigter —, Beloff und Anfinsen. R. **114**, 136
— Verwendung der Hypobromidreaktion zur Bestimmung von Ammoniak- und Harnstoff-N in Urinen mit hohem Eiweißgehalt; die Reaktion des alkalischen Hypobromids mit —, Chinard. R. **114**, 138
Protoplasma-Permeabilität, Ullrich. R. **114**, 69
Protoplaste, Untersuchung über Hitzetod und Hitzeresistenz pflanzlicher —, Bogen. R. **114**, 196
Protoplasten, vergleichende Untersuchungen über Ionenreihen an pflanzlichen —, Bogen. R. **114**, 196
Pseudohämoglobine, zur Frage der —, May. R. **114**, 140
Pulvermetallurgie des Eisens, der Stand der Fertigungstechnik in der —, Timmerbeil und Hummel. R. **114**, 70

Radioaktive Substanzen, die Möglichkeiten der Anwendung — bei Untersuchungen über Syphilis, Rosahn. R. **114**, 136
Rauhigkeitswert-Bestimmung mit Hilfe des Flachschliffverfahrens, Klemm. R. **114**, 190
Regenerat, das heutige und das Vorkriegs-—, Fuhrmann und Randall. R. **114**, 206
Rheologie organischer Gläser, über die —, Scheele. O. **115**, 113
Ruß, Untersuchung von — in der Gummi-Industrie, Paetsch. R. **114**, 205

Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen, Kofler. R. **114**, 66
Schutzüberzüge, Beziehungen zwischen Metallunterlagen und Film als Grundlage der Korrosionsschutzwirkung von —, Jordan. R. **114**, 198
Schwebstoff-Filter, Bau und Wirkungsweise von —, Weber. R. **114**, 70
Schwefel, die Umsetzung von — und Schwefelverbindungen mit olefinischen Verbindungen. Teil VI. Faktoren, welche die Entstehung zyklischer Sulfide bei der Umsetzung von Schwefel Polyisoprenen beeinflussen, Bloomfield. R. **114**, 143
Schwefel-Hydrosole, die Kinetik der Bildung und des Wachstumus von monodispersen —, Zaiser und La Mer. R. **114**, 130
Sensibilisierungs-Farbstoffe, Desensibilisierung durch —, Spence und Carrol. R. **114**, 202
Sericin, über die Zusammensetzung des —, Lang. R. **114**, 140
Serumeiweißreihenbestimmung, eine neue Methode der — an kleinen Laboratoriumstieren (Maus, Ratte) mittels der Nephelometrie, Schneider. R. **114**, 134
Siebanalyse, graphische Darstellung und Auswertung von — auf Grund der Rosin-Rammler-Gleichung, Puffe. R. **114**, 134
Silberimprägnation, Doppelbrechung und Dichroismus von Axonen und Nervenendigungen nach —, Baud. R. **114**, 139
—, die submikroskopische Struktur von Achsenzylindern untersucht mittels dichroitischer —, Baud. R. **114**, 139
Silikoseforschung, einige Ergebnisse von Staubuntersuchungen im Rahmen der —, Gessner. O. **115**, 143
Siliziumschichten und ihr Verhalten bei hohen Temperaturen, über den Aufbau und die Struktur aufgedampfter —, Hass. R. **114**, 126
Siliziumverbindungen, die Anwendung polymerer organischer — bei Wolle, Alexander, Carter u.a. R. **114**, 204
Silikatgläser, zur Struktur und Röntgenographie der —, O'Daniel. R. **114**, 201

Sinterkörper, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur von —, Hüttig und Torkar. O. **115**, 24
Sinterstahl, die Pulvermetallurgie des Eisens unter besonderer Berücksichtigung des — und ihre Anwendung, Bernstorff und Silbereisen. R. **114**, 197
Sinterstahlteile, Preßverfahren zur Herstellung formschwieriger —, Silbereisen. R. **114**, 143
Sinterwerkstoffe, Ausdehnungsmessungen zur Erfassung der Sintervorgänge an metallischen —, Silbereisen. R. **114**, 143
Skorbut, das Blutgerinnungsystem beim experimentellen —. II., Marx u. Bayerle. R. **114**, 139
Sorption aus Lösungen durch aktives Magnesiumoxyd, McBain und Dunn. R. **114**, 64
— von Cyklohexandampf durch Aluminium-Dilaurat, Shreve. R. **114**, 65
Spaltungskohlenstoff, Treibwirkungen durch — aus dem Kohlenoxydzerfall, Baukloh. R. **114**, 191
Spirotomum teres, die Wirkung gewisser Chemikalien auf den Großkern von —, Pakard. R. **114**, 141
Stähle, die Elektroplattierung nichtrostender —, Weiner. R. **114**, 142
Stärke, die Chlorierung von — in wasserfreiem Chlor bei 70°. Die Mono-, Di- und Trichloride der —, Barham und Thomson. R. **114**, 207
— Trennung und Bestimmung von Amylose- und Amylopektinfraktionen der —, Krishnaswamy und Sreenivasan. R. **114**, 140
Streptomycinkomplex, Untersuchung des — durch Papierchromatographie, Winstein und Eigen. R. **114**, 69
Strömungsdoppelbrechung, Untersuchung über die Umwandlungen einiger kolloider Systeme mit Hilfe der —, Joly. O. **115**, 83
Strukturen, die Technik zur Untersuchung submikroskopischer —. I—IV, Baud. R. **114**, 141
Strukturviskosität, zur Theorie der —, Peter. O. **114**, 44

Tabakmosaik-Virus, die Ultraviolettabsorption verschiedener Stämme des —, Dannenberg, Schramm u. a. R. **114**, 67
Tabakmosaikvirusprotein, über die Bedeutung des Arginins für die chemische Struktur des —, Hahn und Kausche. R. **114**, 140
Tagungsbericht: Society of Dyers and Colourists in Harrogate-England, vom 22.—24. Sept. Sippel. T. **114**, 122
— Tagung der Textilchemiker und -Koloristen in Badenweiler, vom 6.—9. April 1949, Zahn. T. **114**, 186
Texas-Bentonite, weißbrennende, Pence. R. **114**, 143
Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung. Standards on Textile Materials 1948, A. S. T. M. B. **114**, 125
Textilveredlung, Richter. R. **114**, 204
Thermische Analyse, zur Vereinfachung der — organischer Substanzen, Kofler. R. **114**, 66
Thermodynamik, die — des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik, Matz. B. **114**, 124
Tiselius-Elektrophorese-Apparatur, einige im Gebrauch der — bei 20° zu beobachtende Faktoren, Johnson und Shooter. R. **114**, 133
Tonmineralien, Abtrennung von — H^+, Al^{+++} und Fe^{+++}-Ionen, von reinen — durch wiederholte Behandlung mit Salzen, Mukkerjee, Chatterjee und Ray. R. **114**, 70

Viskosekunstseide, einige Faktoren, welche die Anfärbung von — beeinflussen III, Preston, Mhatree u. a. R. **114**, 203
Viskose-Zellwolle, über die Auswirkung hoher, zu optimalem Zeitpunkt erfolgten Verstreckung auf die Fasereigenschaften einer —, Ramsthaler. R. **114**, 193
Viskosimetrie, zur Ermittlung von Korrekturen bei der —, Lederer. R. **114**, 196
Viskosität, Bemerkungen zum Auslaufbecher DIN 53211, Fritz. R. **114**, 133
Viskosität der Kolloide, zur Theorie der —. Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel, Philippoff. R. **114**, 133
Viskositäts-Maßsystem, Übergang vom empirischen zum absoluten —, Brunner. R. **114**, 195

Waschvorgang, der — als Umnetzung, Kling. O. **115**, 37
Wasserstoffaustauschkatalysen an oxydischen Kontakten, Wicke. R. **114**, 191
Weichgummi, Einfluß von Metallverbindungen auf — Nowak und Schröder. R. **114**, 205
Werkstoffchemie, Grundlagen der —. Ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe, Brandenberger. B. **114**, 124

„Ypert" Wirkung von — auf Eiweißkörper, Stora Brigando u. a. R. **114**, 138

Z s. C
Zelle, zur Frage der Stoffaufnahme durch die pflanzliche —, Drawert. R. **114**, 196
Zellen, Fluorochromierung tierischer — mit Acridinorange, Schümmelfelder. R. **114**, 136
Zellulose, Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter —, Steurer und Katheder. O. **114**, 78
Zellulosefaser, der kristalline Anteil in nativen und regenerierten — aus Röntgenstreuungsuntersuchungen, Hermans und Weidinger. O. **115**, 103
Zellulosefasern, röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher —, Kast und Prietschk. O. **114**, 23

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten.

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim/Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Casein und anderen Eiweißfasern.

—, Quellen und Lösen von Casein

Deuel, H. und W. Eggenberger (Zürich), Über die Bildung von Pektingelen auf kaltem Wege.

Götte, E. K. (Düsseldorf), Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.

Hosemann, R. (Treysa-Hephata), Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen.

Jäger, R. (Bad Homburg v. d. H.), Kann Kieselsäure die Lungenschädigungen der Korundschmelzer verursacht haben?

Jost, W. (Marburg), Chemische Kinetik der Bakterienzelle.

King N. (Malmö), Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte.

Küster, E. (Gießen), Raphael Eduard Liesegang.

Lange, H. (Düsseldorf), Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.

Leichter, H. (Clausthal-Zellerfeld), Zur Phänomenologie der Kryolyse.

Liesegang, R. E. † Kreuzkapillaranalyse

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

—, Freie und erzwungene Schwebungen.

Metzger, G. und F. Sauerwald (Halle), Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon.

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Quantitative Untersuchungen des Rneodichroismus an Protoplasma.

Schmalfuß, H., H. Schoppe und R. Recke (Giengen a. d. Brenz), Über die Fähigkeit von Zuckerlösungen in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten.

Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Ionotropie. Einfluß der Mizellen.

Walther, H. (Leipzig-Wiederitzsch), Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe.

Wirth, I. K. †, Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen.

Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannungsmessungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung.

Wunderly, Ch. (Zürich), Über lipophyle Eigenschaften der Serumproteine (Modellversuche zur biologischen Elution).

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Superkontraktion von Keratinfasern.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzmitteilungen und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. H 49829

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

nach E. Ruska und B. von Borries

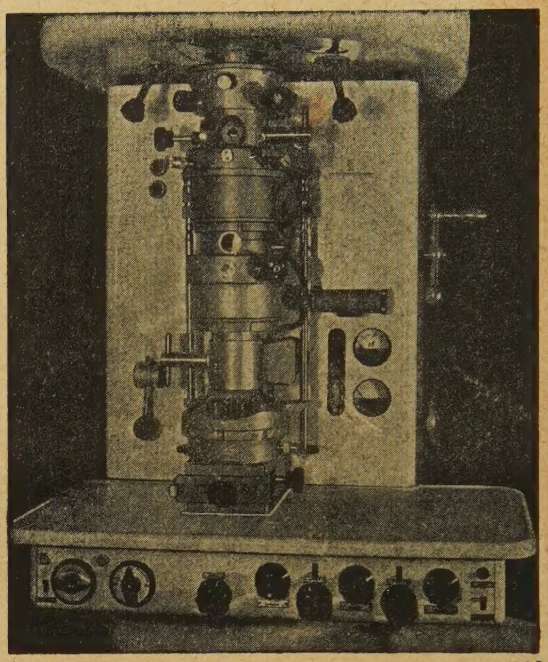
Typ ÜM 100

geeignet für die Aufnahme von Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildern sowie von Beugungsdiagrammen mittels Durchstrahlung und Reflexion. Die Strahlspannung ist auf 100, 80, 60 und 40 kV einstellbar. Die elektronenoptische Vergrößerung kann zwischen 25 : 1 und 100000 : 1 eingestellt werden. Auflösung bei entsprechenden Objekten etwa 2 mμ (20 AE); Objektwechsel durch Schleuse in 1 min. Aufnahmekammern für Einzelaufnahmen (1 Platte 6,5 x 9 cm²) und Reihenaufnahmen (12 Platten 6,5 x 9 cm² oder Normalfilm mit 36 Bildern 2,4 x 3,6 cm²)

In ähnlicher Ausführung:

Typ ÜM 60

Strahlspannung 60 · · · 40 kV



Mik 3

SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT

WERNERWERK FÜR MESSTECHNIK

Soeben erschienen:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 gebd. DM 44,—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN